



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

MIRJANA BIJELIĆ

**Sinteza i strukturne značajke spinelnih  
nanomaterijala tipa  $AMn_2O_4$  ( $A = Co, Zn, Ni, Cd, Cu$ )**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2016.



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

MIRJANA BIJELIĆ

**Sinteza i strukturne značajke spinelnih  
nanomaterijala tipa  $AMn_2O_4$  ( $A = Co, Zn, Ni, Cd, Cu$ )**

DOKTORSKI RAD

Mentor: dr. sc. Jasminka Popović

Zagreb, 2016.



University of Zagreb  
FACULTY OF SCIENCE

MIRJANA BIJELIĆ

**Synthesis and structural features of spinel-type  
nanomaterials  $AMn_2O_4$  (A = Co, Zn, Ni, Cd, Cu)**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: dr. sc. Jasminka Popović

Zagreb, 2016.

Ova doktorska disertacija izrađena je u Zavodu za fiziku materijala Instituta „Ruđer Bošković“ u Zagrebu, pod vodstvom dr. sc. Jasminke Popović, v. zn. sur., u sklopu poslijediplomskog doktorskog studija kemije pri Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.



Od srca zahvaljujem voditeljici dr. sc. Jasminki Popović što je bila istinski i predani mentor od početka do kraja doktorskog studija. Hvala što je vjerovala u mene i poticala me u mom daljnjem napredovanju, hvala na svakom trenutku provedenom u podučavanju, savjetovanju i podršci. Hvala na predloženoj temi, te vodstvu pri izradi i pisanju ove doktorske disertacije.

Želim se zahvaliti svim članovima komisije prof. dr.sc. Dubravki Matković-Čalogović, dr. sc. Marijani Jurić, v. zn. sur. i doc. dr. sc. Vladimiru Stilinoviću na strpljenju koje su uložili u čitanje rada i konstruktivnim savjetima zahvaljujući kojima je rad postao jezgrovit i jasna.

Posebno zahvaljujem doc. dr. sc. Željku Skoki, izv. prof. dr. sc. Igoru Đerđu, prof. dr. sc. Zori Popović i prof. dr. sc. Stanku Popoviću na svim sugestijama, savjetima, stalnoj motivaciji, nesebičnoj pomoći te iskazanom interesu za moj rad.

Zahvaljujem se svim dragim ljudima u Zavodu za anorgansku i strukturnu kemiju Kemijskog odsjeka pri Prirodoslovno-matematičkom fakultetu koji su mi svesrdno ustupili svoje prostorije i instrumente, Ireni Crnogaj iz Zavoda za analitičku kemiju i dr. sc. Christianu Suchomskom sa Instituta za fizikalnu kemiju Sveučilišta u Giessenu. Također hvala prof. dr. sc. Aleksandri Djurišić s Fizičkog odsjeka, Sveučilišta u Hong Kongu na suradnji i korisnim diskusijama.

Također zahvaljujem se prof. dr. sc. Anđelki M. Tonejc, prof. dr. sc. Antunu Tonejcu, prof. dr. sc. Emilu Babiću i prof. dr. sc. Kreši Zadri te svim svojim profesorima, kolegama i prijateljima na Fizičkom odsjeku koji su mi pružali bezuvjetnu podršku i veselili se svakom mom uspjehu.

Hvala mojim roditeljima i svim prijateljima na druženju, podršci i pomoći jer bez vas to bi bilo teško izvedivo.

*Mirjana*



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Doktorska disertacija

## SAŽETAK

### SINTEZA I STRUKTURNE ZNAČAJKE SPINELNIH NANOMATERIJALA TIPAA $\text{AMn}_2\text{O}_4$ (A = Co, Zn, Ni, Cd, Cu)

Mirjana Bijelić  
Institut Ruđer Bošković  
Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

Izvršena su strukturna istraživanja uzoraka  $\text{AMn}_2\text{O}_4$  (A= Co, Zn, Ni, Cd, Cu) s ciljem određivanja utjecaja uvjeta sinteze na specifične značajke spinelnih struktura. Nađeno je da svi uzorci spinelne strukture pri čemu  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  kristaliziraju u tetragonskom, a  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  u kubnom sustavu. Parametri inverzije za  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  rastu s porastom temperature termičke obrade (25–500 °C). Parametar inverzije  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  povećava se s porastom temperature do 300 °C nakon čega se inverzija smanjuje. Struktura  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  ne ovisi o temperaturi termičke obrade. Spoj  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  nije moguće prirediti bez prisutstva nečistoća neovisno o temperaturi termičke obrade. Provedena su i elektrokemijska mjerenja; ustanovljeno je da najbolje ponašanje pokazuje  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ . Porast temperature termičke obrade uzrokovao je i rast čestica. Uzorak s najvećom veličinom čestica koji pokazuje najviši specifični kapaciteta, najbolje elektrokemijsko ponašanje te izrazito visoku održivost kapaciteta od 104 % nakon 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja.

Rad obuhvaća: 113 stranica, 73 slike, 29 tablica, 71 literaturni navod; izvornik je na hrvatskom jeziku

Rad je pohranjena u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: inverzija/ litijske ionske baterije/ spineli/ rentgenska strukturna analiza

Mentor: dr. sc. Jasminka Popović, viša znanstvena suradnica

Rad prihvaćen: 28. siječnja 2016.

Ocjenitelji

1. doc. dr. sc. Vladimir Stilinović
2. dr. sc. Marijana Jurić, v. zn. sur.
3. prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović



University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Doctoral Thesis

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND STRUCTURAL FEATURES OF SPINEL-TYPE NANOMATERIALS

$\text{AMn}_2\text{O}_4$  ( $\text{A} = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Cu}$ )

Mirjana Bijelić  
Ruđer Bošković Institute  
Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia

Structural studies on  $\text{AMn}_2\text{O}_4$  ( $\text{A} = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Cu}$ ) have been performed in order to determine the influence of the synthesis conditions on the specific features of spinel structure, primarily on the inversion parameter. It was found that all samples belong to the spinel structure type;  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  are tetragonal while  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  crystallize in the cubic system. The inversion parameter of  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  increases with increasing temperature (25–500 °C) while inversion in  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  increases with increase of temperature up to 300 °C and decreases afterwards. Structure of  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  does not depend on the heat treatment. Phase purity for  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  was not achieved regardless of the temperature of the heat treatment. Electrochemical measurements were carried out for all samples;  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  showed the best electrochemical performance. The increase in heat treatment caused pronounced particle growth. The sample with the largest particle size showed the highest specific capacity, best electrochemical cycling and extremely high capacity retention (104 % after 1000 cycles).

Thesis includes: 113 pages, 73 figures, 29 tables, 71 references, original in Croatian

Thesis is deposited in the Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: inversion/ lithium-ion battery/ spinels/ X-ray powder diffraction

Supervisor: Dr. Jasminka Popović, Senior Research Associate

Thesis accepted: January 28, 2016.

Reviewers:

Dr. Vladimir Stilinović, Assistant Professor  
Dr. Marijana Jurić, Senior Research Associate  
Dr. Dubravka Matković-Čalogović, Professor

## Sadržaj

§ 1. SAŽETAK .....	V
§ 1. ABSTRACT .....	VI
§ 1. UVOD .....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED .....	3
2. 1. Li-ionske baterije .....	3
2. 2. Strukturni tip spinela .....	6
2. 3. Istraživanja strukture, mikrostrukture i svojstava odabranih Mn-spinela.....	10
2. 4. Teorijske osnovice eksperimentalnih metoda .....	32
2.4.1. Rendgenska difrakcija u polikristalu .....	32
2.4.2. Ramanova spektroskopija.....	43
2.4.3. Elektronska mikroskopija.....	45
2.4.4. Elektrokemijska mjerenja.....	47
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	49
3. 1. Materijali.....	49
3.1.1. Priprava uzoraka $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ .....	49
3.1.2. Priprava uzoraka $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ .....	49
3.1.3. Priprava uzoraka $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ .....	50
3.1.4. Priprava uzoraka $\text{CdMn}_2\text{O}_4$ .....	50
3.1.5. Priprava uzoraka $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ .....	50
3. 2. Metode .....	51
3.2.1. Rendgenska difrakcija u polikristalu .....	51
3.2.2. Ramanova spektroskopija.....	52
3.2.3. Elektronska mikroskopija.....	52
3.2.4. Elektrokemijska mjerenja.....	52
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....	54
4. 1. Strukturne značajke $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ .....	54
4. 2. Strukturne i mikrostrukturne značajke $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ .....	63
4. 3. Strukturne i mikrostrukturne značajke $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ .....	74
4. 4. Strukturne značajke $\text{CdMn}_2\text{O}_4$ .....	82
4. 5. Strukturne značajke $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ .....	91
4. 6. Primjena spinelnih manganatnih materijala u Li-ionskim baterijama .....	96
§ 6. POPIS KRATICA .....	108
§ 7. LITERATURNI IZVORI .....	110
§ 8. DODATAK .....	VII
§ 9. ŽIVOTOPIS.....	XVII

## § 1. UVOD

Li-ionske baterije promijenile su današnje društvo. Punjive baterije ključne su komponente računalne i telekomunikacijske opreme koju zahtijeva današnje moderno mobilno društvo.<sup>1</sup> Li-ionske baterije učinkoviti su, lagani i punjivi izvori energije, s primjenom u širokom rasponu uređaja, od prijenosnih elektroničkih naprava kao što su mobiteli, prijenosna računala, fotoaparati i kamere sve do bicikla na električni pogon. Li-ionske baterije također posjeduju veliki potencijal za korištenje u medicinskoj, zrakoplovnoj, vojnoj industriji te za primjenu u električnim i hibridnim vozilima ili pohranu energije iz alternativnih, obnovljivih izvora energije.<sup>1,2</sup> S očekivanim porastom korištenja Li-ionskih baterija u električnim vozilima i stacionarnim sustavima za pohranu energije, predviđa se potražnja i rast baterijske industrije te se očekuje dramatično povećanje u tržišnoj vrijednosti od 31,4 milijarde američkih dolara u 2015. godini na 63,7 milijarde američkih dolara u 2020. godini.<sup>1</sup>

Povećanu potražnju bilo kojeg uređaja uvijek prati i stalna potreba za razvojem naprednijih, učinkovitijih i jeftinijih sastavnih dijelova. Napredniju alternativu današnjim anodama u Li-ionskim baterijama čini skupina metalnih oksida, konkretno, spinelnih metalnih oksida. Pored svih prednosti spinelnih, konkretno Mn-spinelnih materijala, koje će biti prikazane u literaturnom pregledu, vezano uz primjenu spomenutih materijala postoje još i mnoga otvorena pitanja. Prije svega, postoje problemi sa sintezom materijala, nerijetko se ne dobivaju jednofazni uzorci. Također, istraživanja pokazuju da su Mn-spineli, iako okarakterizirani visokim specifičnim kapacitetima, nerijetko relativno slabe izdrživosti tj. ne osiguravaju dovoljan broj punjenja/pražnjenja. Slijedom navedenog, istraživanja provedena u sklopu ove doktorske disertacije usredotočena su na razumijevanje odnosa struktura–morfologija–elektrokemijsko ponašanje s konačnim ciljem poboljšanja izdržljivosti i učinkovitosti anoda Li-ionskih baterija načinjenih od Mn-spinelnih materijala. Osim toga, većina objavljenih radova stavlja naglasak na korelaciju elektrokemijskih svojstava i mikrostrukture dok je vjerojatno da odgovor na pitanje zašto su elektrokemijska ponašanja ispitivanih Mn-spinela toliko različita leži u neistraženim strukturnim značajkama, pored mikrostrukturnih.

Vezano uz sintezu materijala za tehnološke primjene; era tradicionalnih sintetskih putova, kao što su reakcije u čvrstom stanju (*engl.* solid-state reactions), napokon bi trebala

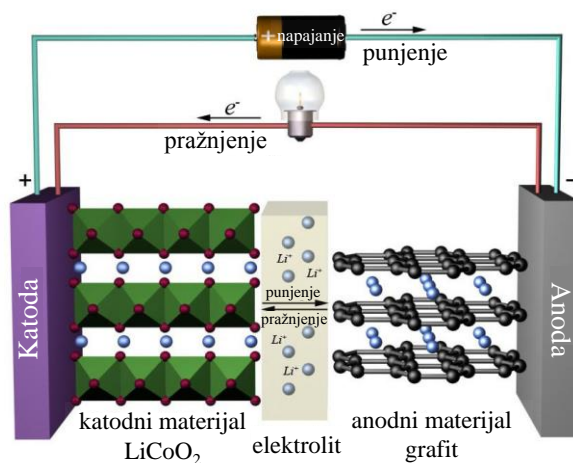
završiti. Nasuprot reakcija u čvrstom stanju koje zahtijevaju visoke temperature i višestruka mljevenja, nova istraživanja usmjerena su na ekološki prihvatljive postupke pripreve koje započinju iz otopina te zahtijevaju umjerenije temperature dodatne termičke obrade (ubičajno oko 600 °C). Ova disertacija usredotočena je na razvoj niskotemperaturne metode za pripremu Mn–spinelnih materijala – brza i jednostavna sintetska ruta nužan je prvi korak prema ciljanom dizajnu materijala, s pozornošću usmjerenom na uspostavljanje poveznica između uvjeta pripreve te rezultirajuće strukture i mikrostrukture.

Razumjevanje i kontrola strukturnih i mikrostrukturnih karakteristikama za pripravu „pravih materijala“ s konkretnim primjenama jedno je od ključnih pitanja suvremene znanosti o materijalima.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2. 1. Li–ionske baterije

Punjive Li–ionske baterije imaju mnogobrojne prednosti kao što su dugo trajanje, nisko samopražnjenje, visok radni napon, široko temperaturno područje rada te neposjedovanje „memorijskog efekta“. Li–ionske baterije nude gustoću energije 2–3 puta i snage 5–6 puta veću od Ni–MH–, Ni–Cd–, Pb–baterija.<sup>1</sup> Među postojećim prijenosnim punjivim baterijama Li–ionske baterije zbog njihove visoke energetske gustoće i fleksibilnosti dizajna trenutno nadmašuju sve druge baterijske sustave čineći 63 % prodajne vrijednosti diljem svijeta u području prijenosnih punjivih baterija.<sup>2</sup> Većina komercijalnih Li–ionskih baterija sadrži anodu od grafitu i katodu od  $\text{LiCoO}_2$  a radi na principu „ljudljačke“ (*engl.* rocking chair) koji je prikazan na slici 1.



Slika 1. Prikaz rada Li–ionske baterije

Unatoč svim spomenutim izuzetnim prednostima, Li–ionske baterije ipak ne ispunjavaju zahtjeve vezane uz napajanje naprednih hibridnih vozila i „plug–in“ električnih vozila jer još uvijek ne mogu pohraniti dovoljnu energiju i snagu.<sup>1–3</sup> Također Li–ionske baterije još uvijek su vrlo skupe zbog skupog katodnog materijala, skupog i dugotrajnog proizvodnog procesa anode (najčešće mikročestica mezoporoznog ugljika) te skupih elektrolita (litijeve soli). Zbog svega navedenog, cilj istraživača iz područja znanosti o materijalima je pronaći nove, jeftinije elektrode za Li–ionske baterije.<sup>2</sup> Osim smanjenja troškova, nužno je pronaći nove

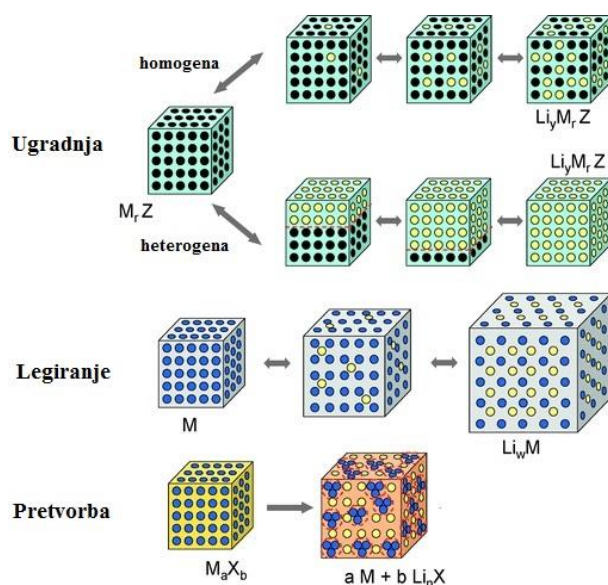
elektrode koje će imati veće kapacitete i koje će, po mogućnosti, raditi pri visokim naponima ( $\geq 4,0$  V vs. Li) što je od važnosti za katode, odnosno pri niskim naponima ( $\leq 0,5$  V vs. Li) što je važno za anode.<sup>4</sup> Da bi se zadovoljili barem neki od gore navedenih kriterija, razvoj novih elektrodnih materijala je u fokusu istraživanja najistaknutijih grupa znanstvenika diljem svijeta, s ciljem da se ponudi alternativa temeljena na jeftinijim i ekološki prihvatljivijim spojevima, fleksibilnog i jednostavnog dizajna, ujedno omogućavajući veće kapacitete i duži vijek trajanja od usporedivih baterijskih tehnologija.

U najvećem broju komercijalno dostupnih baterija koristi se grafit kao anodni materijal no s ciljem povećanja energije i gustoće snage Li-ionskih baterija zadnjih godina započele su se razvijati nanostrukturirane jedno-(1), dvo- (2) i trodimenzijske (3D) porozne ugljikove anode, koje omogućavaju značajno veći broj aktivnih mjesta dostupnih za ugradnju Li iona.<sup>1,5</sup> Zbog visokog omjera površine i volumena te njihove izvrsne površinske aktivnosti u posljednje vrijeme došlo je do naglog razvoja 1D ugljikovih nanocjevčica (*engl.* carbon nanotubes, CNT), nanožica i nanovlakana. 1D-CNT mogu postizati kapacitete i do  $1200 \text{ mA h g}^{-1}$  ovisno o načinu pripreme.<sup>6</sup> Grafen, 2D aromatski monosloj ugljika koji nalikuje na saće, može isporučiti kapacitete do  $1300 \text{ mA h g}^{-1}$ , dok je uporaba polimernih predložaka (*engl.* polymer template) omogućila pripremu 3D uređenih mezoporoznih materijala koji postižu reverzibilne kapacitete<sup>7,8</sup> veće od  $1100 \text{ mA h g}^{-1}$ . Iako posjeduju velike kapacitete, 1D-CNT često pokazuju nedovoljnu učinkovitost zbog pojave filmova na granici materijal-elektrolit (SEI film, *engl.* solid electrolyte interface). S druge strane, grafen obično pokazuje visoku učinkovitost tj. kapacitet se smanjuje polagano čak i nakon velikog broja ciklusa punjenja/pražnjenja.<sup>7,9</sup> Međutim, grafen ima relativno nisku coulombovsku učinkovitost iako je okarakteriziran visokom vrijednostima ireverzibilnog kapaciteta. Slično kao i kod grafena, 3D mezoporozne elektrode imaju nisku volumetrijsku energetska gustoću i visoke vrijednosti ireverzibilnog kapaciteta, iako je njihov reverzibilni kapacitet obično velik.<sup>9</sup>

Alternativu anodnim materijalima baziranim na ugljiku predstavljaju legure; Li se može legirati s nizom različitih elemenata iz grupa IV i V.<sup>10</sup> Ove anode pokazuju visoke specifične kapacitete (do  $2900 \text{ mA h g}^{-1}$  za određene slučajeve), umjerene radne potencijala vs. Li/Li<sup>+</sup> te zadovoljavajuću sigurnost.<sup>10</sup> Glavni izazov predstavljaju velike promjene volumena do kojih dolazi tijekom legiranja. Velike volumne promjene uzrokuju pukotine i posljedično gubitak kontakata između pojedinih čestica što pak rezultira velikim nepovratnim kapacitetima i bržim smanjivanjem kapaciteta.<sup>9,10</sup>



Različiti metalni oksidi također su intenzivno istraživani kao potencijalni anodni materijali za Li-ionske baterije jer isporučuju visoke vrijednosti reverzibilnog kapaciteta između 500 i 1000 mA h g<sup>-1</sup>.<sup>1</sup> Anode bazirane na metalnim oksidima mogu se svrstati u tri skupine, ovisno o mehanizmu pri čemu su prva dva mehanizma jednaka onima za ugljikove anode i anode od legura: (i) mehanizam ugradnje/izlaska (*engl.* intercalation, insertion/extraction), (ii) reakcije legiranja (*engl.* alloying/dealoying) i (iii) redoks mehanizam ili mehanizam pretvorbe, kao što je prikazano na slici 2.



Slika 2. Mehanizmi u Li-ionskim baterijama.

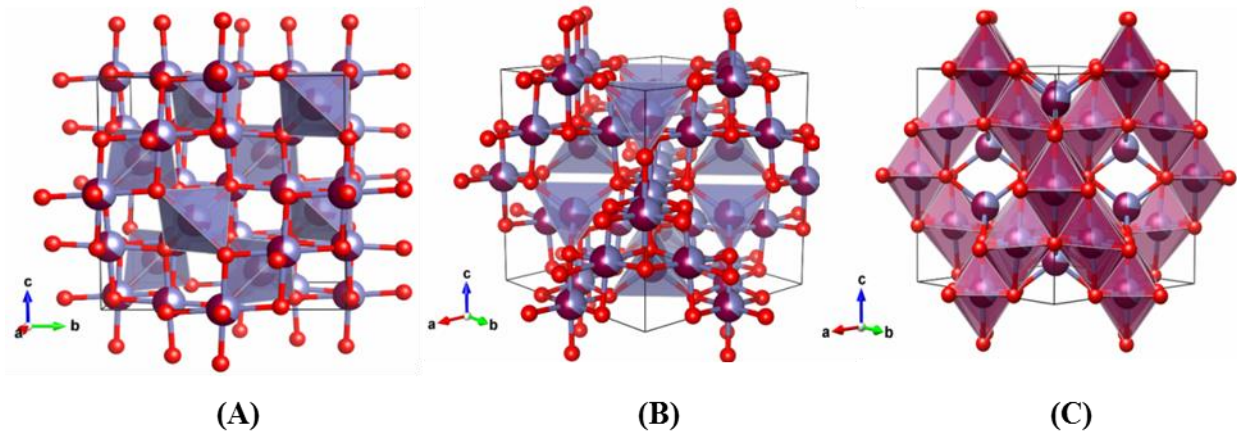
Nekoliko oksida prijelaznih metalnih, primjerice  $TiO_2$  i  $WO_2$ , mogu pohranjivati katione  $Li^+$  putem mehanizma ugradnje/izlaska (slika 2).<sup>11</sup> Ovi materijali, upravo zbog svoje niske cijene i netoksičnosti, vrlo su pogodni za korištenje kao anode. U reakciji ugradnje sudjeluje jedan elektron po jednom ionu Li.  $SnO_2$  je najvažniji metalni oksid u drugoj kategoriji; Li može tvoriti legure sa Sn do gornje granice od  $Li_{4.4}Sn$ , što odgovara kapacitetu 783 mA h g<sup>-1</sup>.<sup>12</sup>

U ovoj doktorskoj disertaciji istraživanja su usredotočena na materijale koji podliježu redoks-mehanizmu što omogućuje postizanje visokih reverzibilnih kapaciteta i visokih gustoća energije jer su oksidacijska stanja metalnih kationa iskorištena u potpunosti te je više od jednog elektrona uključeno u redoks-reakciju. Reakcije pretvorbe odnose se na veliki broj različitih mikro i nano-strukturiranih metalnih oksida, kao što su magnezijevi oksidi, željezovi oksidi,<sup>13,14,15</sup> kobaltovi oksidi i kositrovi oksidi.<sup>16</sup> Među različitim metalnim oksidima elektrode

koje sadrže mangan obično su karakterizirane manjim radnim naponima (1,3–1,5 V) te mogu isporučiti veću gustoću struje od najčešće korištenih elektroda načinjenih od kobaltovih oksida. Stoga ne čudi da su upravo  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  nedavno privukli značajan istraživački interes za primjenu u Li–ionskim baterijama pogotovo ako uzmemo u obzir da je mangan okarakteriziran mnogim prednostima, kao što su velik broj oksidacijskih stanja, visoka zastupljenost u prirodi, niska toksičnost te posljedično, niska cijena.<sup>17,18</sup> Stoga je očito da spinelni materijali koji sadrže mangan imaju velik potencijal kao nova anoda Li–ionskih baterija no njihova praktična primjena još uvijek pati od nekoliko neriješenih pitanja. Prije svega, u mnogim studijama jednofazni uzorci Mn–spinelu nisu uspješno priređeni; s povećanjem temperature termičke obrade uočavaju se nečistoće, posebno tijekom pripreme  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ . Također, iako su uspješno priređeni Mn–spinelni spojevi koji pokazuju veliki kapacitet, većina baterija izdrži relativno mali broj punjenja/pražnjenja. Slijedom navedenog, kao logičan zaključak nameće se činjenica da samo potpuno razumijevanje odnosa struktura–morfologija–elektrokemijsko ponašanje može dovesti do poboljšanja izdržljivosti, učinkovitosti anoda Li–ionskih baterija načinjenih od Mn–spinelnih materijala. Osim toga, većina objavljenih radova usredotočena je na poveznice između elektrokemijskih svojstava i mikrostrukture dok vrlo vjerojatno odgovor zašto su elektrokemijska ponašanja priređenih Mn–spinelu toliko različita leži u neistraženim strukturnim značajkama, pored mikrostrukturnih.

## 2. 2. Strukturni tip spinela

Spinelna struktura, opće formule  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , sastoji se od gustog pakiranja kisikovih aniona  $\text{O}^{2-}$ , pri čemu dvovalentni  $\text{A}^{2+}$  kationi zaposjedaju tetraedarske šupljine a trovalentni  $\text{B}^{3+}$  kationi oktaedarske šupljine. Spineli najčešće kristaliziraju u kubnom sustavu, u prostornoj grupi  $Fd\bar{3}m$ . Jedinična rešetka sadrži 32 aniona kisika u gustom kubnom pakiranju. Zbog takvog slaganja aniona, kationi na raspolaganju imaju 32 oktaedarske i 64 tetraedarske šupljine.<sup>19</sup> U normalnim spinelima 1/8 tetraedarskih šupljine je popunjena dvovalentnim kationima  $\text{A}^{2+}$ , dok je 1/2 oktaedarskih praznina popunjena trovalentnim kationima  $\text{B}^{3+}$ . Jedinična rešetka spinela, dakle, sadrži 8 kationa  $\text{A}^{2+}$ , 16 kationa  $\text{B}^{3+}$  i 32 aniona  $\text{O}^{2-}$ . Na slici 3 tetraedarska mjesta u kubnoj spinelnoj strukturi prikazana su plavim tetraedrima, a oktaedarska mjesta prikazana su ljubičastim oktaedrima.



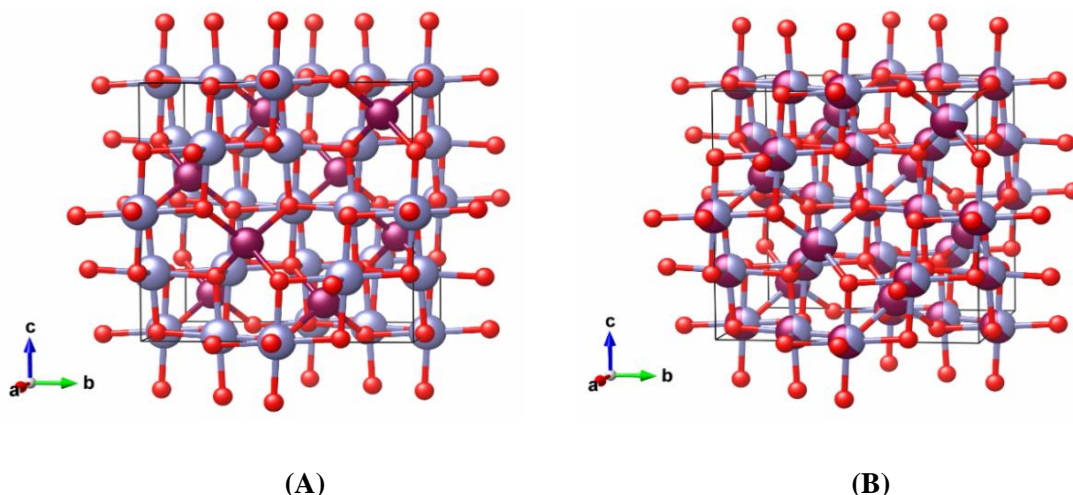
**Slika 3.** Prikaz tetraedarskog (A, B) i oktaedarskog (C) kationskog mjesta u strukturi spinela.

Kao što je prikazano na slici 3 kation u oktaedarskom okruženju dijeli 6 od 12 bridova sa susjednim oktaedrima dok su tetraedarska kationska mjesta međusobno izolirana te nisu u kontaktu s oktaedarskim kationskim položajima (slika 3A, 3B). Atomske položaje unutar strukture spinela prostorne grupe  $Fd\bar{3}m$  ovisi isključivo o izboru ishodišta jedinične rešetke kao što je prikazano u tablici 1.

**Tablica 1.** Atomske položaje unutar spinelne strukture prostorne grupe  $Fd\bar{3}m$ .

Vrsta iona	Wycoffov položaj	Frakcijske koordinate atomskog položaja	
		Ishodište na položaju $4\bar{3}m$	Ishodište na položaju $\bar{3}m$
Kation A	$8a$	0, 0, 0	$\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$
Kation B	$16d$	$\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
O	$32e$	$u, u, u$	$u, u, u$

Nadalje, poznato je kako spineli nerijetko posjeduju određeni stupanj inverzije, opisan parametrom inverzije,  $x$ .<sup>20,21,22</sup> Parametar inverzije definira se kao udio trovalentnih kationa  $B^{3+}$  koji zauzimaju tetraedarska mjesta. Neki od glavnih faktora koji utječu na raspodjelu kationa između tetraedarskih i oktaedarskih mjesta su priroda i kombinacija kationa, njihov radijus i naboj, elektrostatski doprinos energije kristalne rešetke te energija stabilizacije kristalnog polja. Struktura spinela može se, s obzirom na parametar inverzije  $x$ , opisati općom formulom:  $^{tetr}[A_{1-x}B_x]^{okt}[B_{2-x}A_x]O_4$ .<sup>23</sup> Parametar inverzije  $x$  može poprimiti bilo koju vrijednost između 0 (potpuno normalna spinelna struktura) i 1 (potpuno inverzna spinelna struktura). U potpuno inverznoj spinelnoj strukturi sva su tetraedarska mjesta zaposjednuta kationima  $B^{3+}$ , dok je polovica oktaedarskih mjesta popunjena kationima  $A^{2+}$  a preostala polovica kationima  $B^{3+}$ . Slika 4 prikazuje strukturu spinela s parametrom inverzije  $x = 0$  i  $x > 0$ .



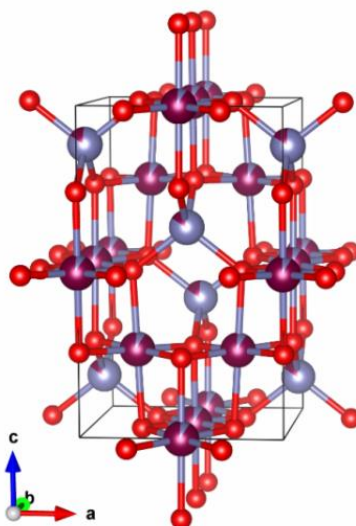
**Slika 4.** Spinelna struktura u kubnom kristalnom sustavu gdje su anionska mjesta označena crvenom bojom a kationska mjesta svijetlo plavom i purpurnom bojom:

- (A) potpuno normalna (parametar inverzije = 0);  
 (B) djelomično inverzna (s parametrom inverzije > 0).

Točno određivanje zaposjednuća tetraedarskog i oktaedarskog mjesta postaje još zahtjevnije u slučaju Mn–spinelu gdje Mn, kao i drugi kationi prijelaznih metala, može postojati u više oksidacijskih stanja. Osim razloga intrinzičnih prirodi metalnog kationa, raspodjela kationa između tetraedarskih i oktaedarskih mjesta ovisi u značajnoj mjeri i o temperaturi termičke obrade. Ta je činjenica izuzetno važna jer otvara nove mogućnosti za pripremu spojeva s različitim inverzijama što bi se, u projekciji, moglo odraziti na unaprjeđenje elektrokemijskih svojstava. Ova doktorska disertacija temeljena je na premisi da su strukturne značajke spinelnih materijala nedovoljno istražene te da predstavljaju izvrsnu radnu platformu za poboljšanje elektrokemijskih svojstava materijala koji rade na mehanizmu pretvorbe. Štoviše, različiti uvjeti priprave (temperatura termičke obrade, brzine grijanja/hlađenja i trajanje termičke obrade) dodatno će omogućiti prilagodbu konačnih mikrostrukturnih karakteristika, veličina kristalita/čestica u nanorežimu, što će se također odraziti na performanse Li–ionskih baterija. Nastavno na definiciju parametra inverzije, ali i činjenicu da kompleksni oksidni materijali nerijetko posjeduju širok raspon oksidacijskih stanja, potrebno je naglasiti da će se u ovoj doktorskoj disertaciji koristiti šira definicija pojma inverzije koja se odnosi samo na transfer kationa B s oktaedarskih na tetraedarska mjesta, i obrnuto transfer kationa A s tetraedarskih na oktaedarska mjesta, ali pritom ne pretpostavljajući da će kation A ili B nužno zadržati isto „izvorno“ oksidacijsko stanje.

Iako spineli, u najvećem broju, kristaliziraju u kubnom sustavu, postoje i slučajevi kada uslijed prisustva kationa koji u oktaedarskoj koordinaciji pokazuje Jahn–Tellerov efekt)

(Jahn–Tellerov kation), kao npr.  $\text{Mn}^{3+}$  kation u oktaedarskom okruženju, dolazi do tetragonske distorzije spinelne rešetke. Takvi spineli kristaliziraju u tetragonskoj prostornoj grupi  $I4_1/amd$ . Jedinična rešetka spinela u tetragonskom sustavu sadrži 16 aniona kisika u gustom kubnom pakiranju. Zbog takvog slaganja aniona, kationi na raspolaganju imaju 16 oktaedarskih i 32 tetraedarske šupljine. U normalnim spinelima  $1/8$  tetraedarskih šupljina je popunjena dvovalentnim kationima  $A^{2+}$ , dok je  $1/2$  polovina oktaedarskih šupljina popunjena trovalentnim kationima  $B^{3+}$ . Jedinična rešetka spinela, uz pretpostavku potpuno normalne kationske distribucije, sadrži 4 kationa  $A^{2+}$ , 8 kationa  $B^{3+}$  i 16 aniona  $O^{2-}$ . Općenito, za slučaj inverzne tetragonske strukture, kationi A i B na raspolaganju imaju tetraedarska  $4a$  Wyckoffa mjesta i oktaedarska  $8d$  Wyckoffa mjesta dok se anioni kisika nalaze na položajima  $16h$  (slika 5).



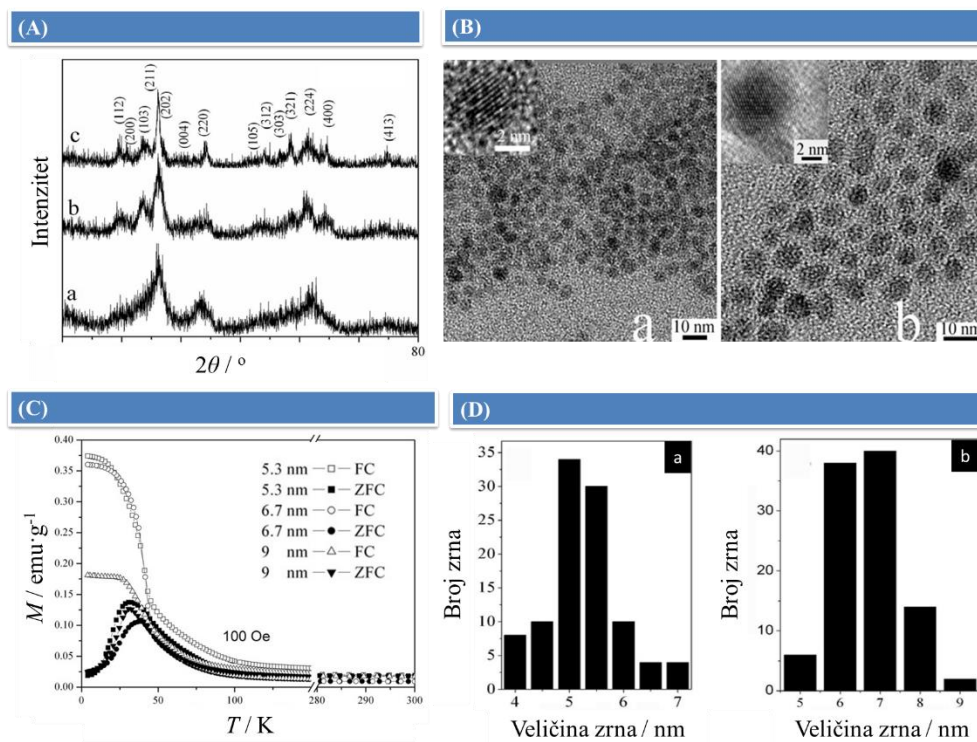
**Slika 5.** Jedinična ćelija spinela u tetragonskom sustavu, u prostornoj grupi  $I4_1/amd$ . Anionska mjesta oznčena su crvenom bojom a kationska mjesta svijetlo plavom i purpurnom bojom).

Iako je već spomenuto, potrebno je ponovno naglasiti da dani opisi spinelnih struktura (u kubnom i tetragonskom sustavu) predstavljaju pojednostavljen opis koji vrijedi za sustave u kojima metalni kationi postoje samo u oksidacijskim stanjima +II i +III. Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije pokazat će da su spinelne strukture nerijetko značajno složenije, u smislu raspodjele kationa i oksidacijskih stanja između A i B mjesta.



### 2. 3. Istraživanja strukture, mikrostrukture i svojstava odabranih Mn–spinel

Zhang i Chen priredili su nanokristalni  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  spinel iz  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .<sup>24</sup> Dobivena otopina grijana je na  $230^\circ\text{C}$  što je rezultiralo nastankom crne koloidne suspenzije a koja je nadalje sušena pri sobnoj temperaturi preko noći. Osušeni je produkt termički obrađen pri  $200^\circ\text{C}$  tijekom 1, 4 i 10 sati što je rezultiralo nastankom monodisperznih nanokristala. Strukturna karakterizacija provedena je pomoću rendgenske difrakcije u polikristalnom uzorku (*engl.* X-ray powder diffraction, XRD), i transmisije elektronske mikroskopije (*engl.* transmission electron microscopy, TEM), te je utvrđeno da su priređeni gotovo monodisperzni kristali sferičnog oblika i veličina 5,3 do 9 nm (slika 6 A, 6 B i 6 D).



**Slika 6.**

(A) Difrakcijske slike  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  nanokristala veličine: (a) 5,3 nm, (b) 6,7 nm i (c) 9 nm;

(B) TEM slike nanokristala  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  veličine: (a) 5,3 nm i 6,7 nm;

(C) Temperaturna ovisnost magnetizacije mjerene u hlađenju bez magnetskog polja - ZFC (*engl.* zero field cooled) i u hlađenju u magnetskom polju -FC (*engl.* field cooled) procesima za nanokristale  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  različitih veličina kristala;

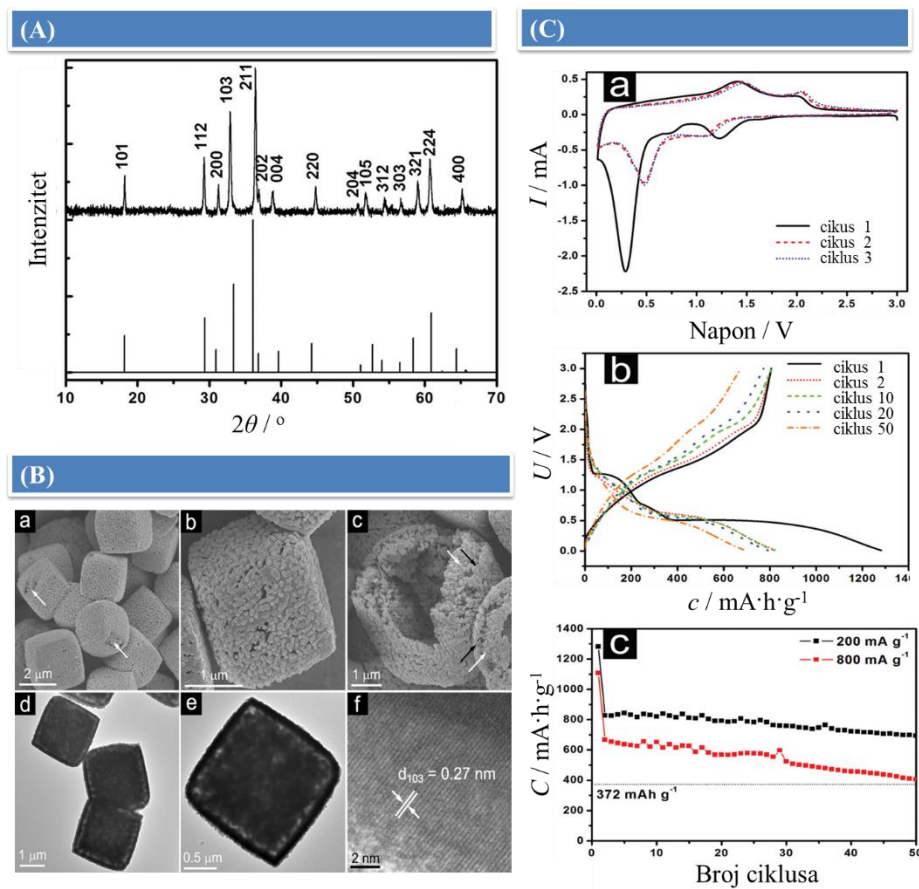
(D) Raspodjela veličine zrna nanokristala  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  (a) 5,3 nm i (b) 6,7 nm.

Preuzeto iz [ref. 24].

Rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (*engl.* X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) potvrđeno je da su ioni Co i Mn prisutni u oksidacijskim stanjima +2, +3 i +4 te da se udio iona viših oksidacijskih stanja ( $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{4+}$  i  $\text{Mn}^{3+}$ ) povećava sa smanjenjem veličine čestica dok se udio nižih oksidacijskih stanja ( $\text{Mn}^{2+}$ ) smanjuje s povećanjem veličine čestica. Magnetska su mjerenja pokazala ferimagnetično ponašanje nanočestica na nižoj temperaturi a paramagnetsko pri sobnoj temperaturi. Magnetizacija tijekom hlađenja u magnetskom polju raste sa smanjenjem temperature za sve uzorke. Magnetizacija bez polja prvo raste do maksimalne vrijednosti (definirana kao zaustavna temperatura  $T_B$  na kojoj nanočestice  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  pokazuju paramagnetska svojstva), a zatim se počinje smanjivati s daljnjim smanjenjem temperature, kao što je prikazano na slici 6 C. Zaustavna temperatura ovisna je o veličini čestica i iznosi  $T_B = 31, 39$  i  $41$  K za nanokristale veličina 5,3, 6,7 i 9 nm. Curieva temperatura ( $T_c$ ) iznosi 103–110 K te je ovisna o parametru inverzije;  $T_c$  raste s porastom parametra inverzije spinelne rešetke.

Lou i suradnici priredili su mješoviti metalni oksid  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  termičkim raspadom karbonatnog prekursora ( $\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{CO}_3$ ) pri 600 °C tijekom 5 sati.<sup>25</sup> Čestice kristaliziraju kao šuplje mikrokocke s dvostrukom ljuskom). Strukturna i mikrostrukturna karakterizacija provedena je rendgenskom difrakcijom, energijski razlučivom rendgenskom analizom (*engl.* energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS), pretražnom elektronskom mikroskopijom s emisijom polja (*engl.* field emission scanning electron microscopy, FESEM) transmisijom elektronskom mikroskopijom i visoko razlučivom elektronskom mikroskopijom (*engl.* high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) te termogravimetrijskom analizom (*engl.* thermogravimetry, TGA). Rendgenskom strukturom analizom utvrđeno je da dobivene šuplje mikrokocke  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  s dvostrukom ljuskom kristaliziraju u tetragonskom sustavu, u strukturnom tipu spinela (slika 7 A). Energijski razlučujuća rendgenska analiza potvrdila je da omjer Co/Mn u svim uzorcima iznosi 1:2. FESEM i TEM pružili su uvid u morfologiju prikazanu na slici 7 B. Iz FESEM-slike 7 B (a) vidljivo je kako se radi o vrlo ujednačenim mikrokockama veličine  $\sim 2 \mu\text{m}$ , dok slika 7 B (b) ukazuje da se mikrokocka sastoji od brojnih primarnih čestica veličine nekoliko desetaka nanometara specifično za metalne okside koji su pripremljeni termičkim raspadom odgovarajućih karbonata. Na slici 7 B (c) prikazana je vanjska i unutarnja ljuska (crne i bijele strelice). TEM–om je dodatno potvrđeno postojanje šupljih mikrokocki s dvostrukom ljuskom; na slikama 7 B (d,e) jasno se mogu vidjeti vanjske i unutrašnje ljuske, a relativno blagi kontrast u središtu mikrokocke u usporedbi s rubom ukazuje

da je sredina šuplja. HRTEM-slika 7 B (f) potvrđuje spinelnu strukturu temeljem određivanja međumrežnih razmaka,  $d$ .



**Slika 7.**

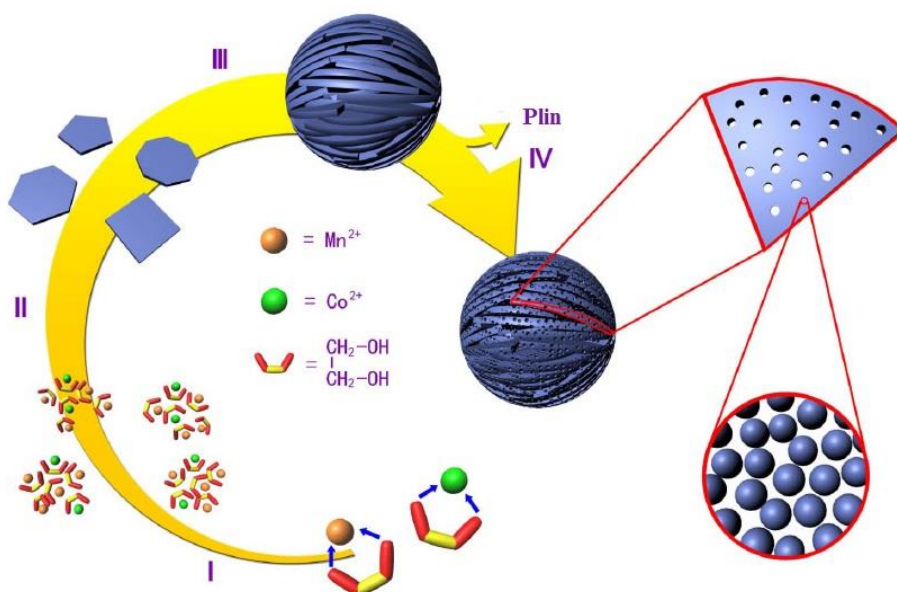
- (A) Difrakcijska slika  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  šupljih mikrokocki s dvostrukom ljuskom;  
 (B) (a,b,c) FESEM-slike; (d,e) TEM-slike; (f) HRTEM-slike šupljih mikrokocki  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  s dvostrukom ljuskom;  
 (C) (a) Ciklički voltamogrami šupljih  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  mikrokocki s dvostrukom ljuskom;  
 (b) Promjena kapaciteta u ovisnosti o naponu;  
 (c) Promjena specifičnog kapaciteta pri gustoći struje 200 i 800  $\text{mA h g}^{-1}$  s promjenom broja ciklusa punjenja i pražnjenja. Preuzeto iz [ref. 25].

Na slici 7 C prikazani su ciklički voltamogrami za tri ciklusa. U prvom ciklusu primjećuju se pet maksimuma; prva dva redukcijska maksimuma odgovaraju redukciji  $\text{Mn}^{3+}$  u  $\text{Mn}^{2+}$  i redukciji  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Co}^{2+}$  u  $\text{Mn}^0$  i  $\text{Co}^0$  dok je treći maksimum posljedica ireverzibilnog raspada otapala. Preostala dva oksidacijska maksimuma odgovaraju oksidaciji  $\text{Mn}^0$  i oksidaciji  $\text{Co}^0$ . Nakon drugog ciklusa punjenja/pražnjenja ciklički voltamogrami se preklapaju što upućuje na dobru reverzibilnost elektrokemijskih reakcija. Priređeni uzorci testirani su kao anodni materijal u Li-ionskim baterijama pri gustoći struje 200 i 800  $\text{mA g}^{-1}$ . Pri gustoći struje 200  $\text{mA g}^{-1}$  materijal je pokazivao kapacitet 624  $\text{mA h g}^{-1}$  nakon 50 ciklusa što znači da se kapacitet



materijala održao na 75,5 % početne vrijednosti. Materijal se jednako ponašao i na višoj gustoći struje, no kapacitet je bio, očekivano, manji te je iznosio 372 mA h g<sup>-1</sup>.

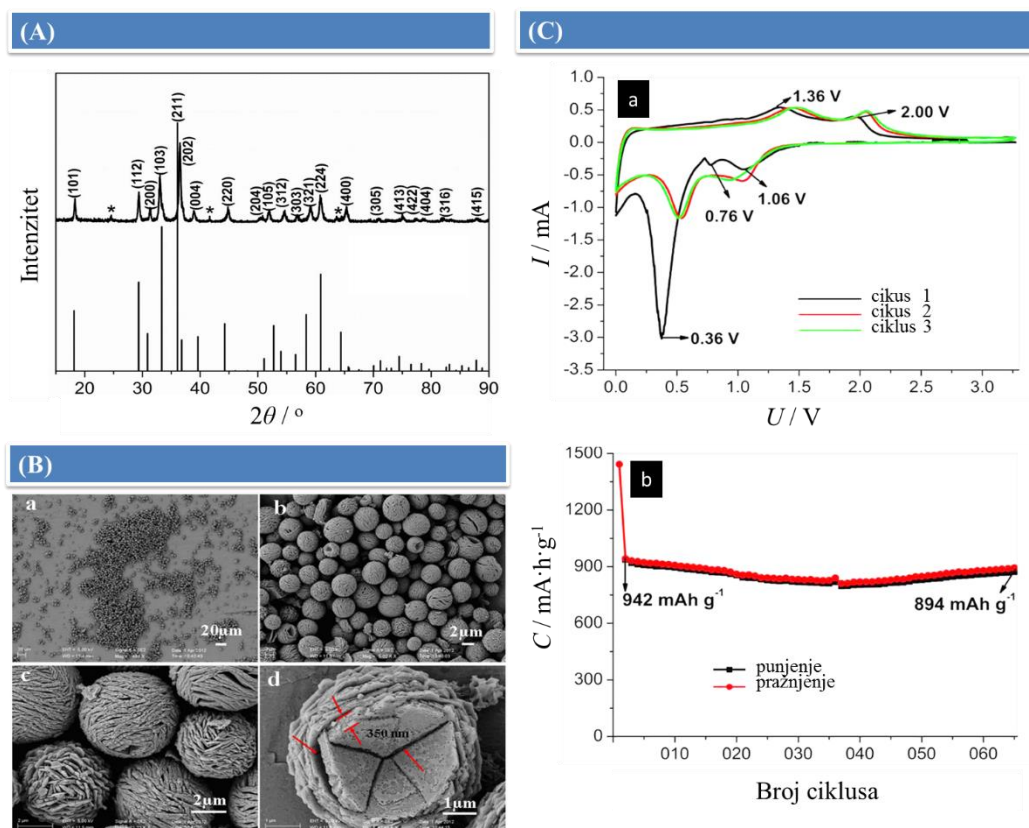
Hu i suradnici priredili su CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> solvotermalnom metodom iz Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O i Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O uz korištenje polietilen glikola kao otapala/reagensa.<sup>26</sup> Nakon 10 minuta snažnog miješanja, smjesa je prenesena u autoklav, termički obrađena na 200 °C tijekom 6 sati, a potom hladjena na zraku. Filtriranjem i višestrukim ispiranjem u etanolu dobiven je talog koji je potom sušen u peći pri 60 °C. Dobiveni su precipitati termički obrađeni pri 600 °C tijekom 3 sata.



**Slika 8.** Shematski prikaz nastanka mezoporoznih mikrokuglica CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.  
Preuzeto iz [ref. 26].

Priprema uzorka sastoji se od četiri koraka (slika 8). U prvom koraku dolazi do nastajanja kompleksnih spojeva polietilen glikola s metalnim centrima Co(II) i Mn(II). Prekursori se nadalje udružuju tijekom zagrijavanja te se stvara pločasta morfologija. Dobivene nanoploče nadalje se organiziraju u kuglice. U četvrtom koraku nastaju mezoporozne mikrokuglice CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> uslijed termičkog raspada organskog dijela. Tada se na površini uočava porozna nanostruktura upravo uslijed otpuštanja plinova nastalih razgradnjom organskog dijela. Strukturna i mikrostrukturalna karakterizacija provedena je pomoću rendgenske difrakcije, pretražne elektronske mikroskopije, transmisijske elektronske mikroskopije, visoko razlučive elektronske mikroskopije, energijski razlučujuće rendgenske spektroskopije, termogravimetrijskih mjerenja te pomoću Brunauer–Emmett–Tellerove metode (*engl.* Brunauer–Emmett–Teller surface area analysis, BET). Rendgenska strukturna analiza pokazala

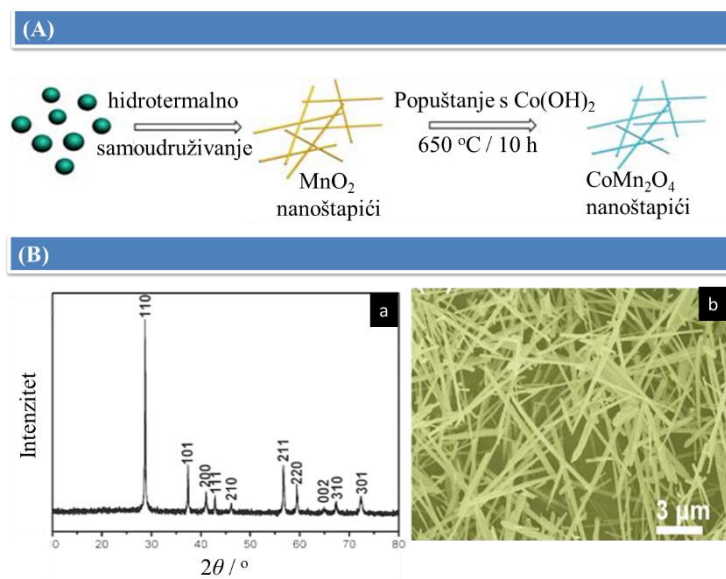
je da priređeni  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  kristalizira po tipu spinela, u tetragonskom kristalnom sustavu (slika 9A). Difrakcijske linije označene zvjezdicom pripadaju  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , no u usporedbi s intenzitetima difrakcijskih linija  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  vrlo su slabe i ukazuju da spomenute nečistoće ima malo i kako oni tvrde njezina uloga u elektrokemijskim mjerenjima je zanemariva. Temeljem proširenja difrakcijske linije 211 a koristeći Scherrerovu formulu izračunata je prosječna veličina kristalita od 21 nm. Pomoću SEM-a dobiven je uvid u morfologiju uzorka te je utvrđeno da se uzorak sastoji od mikrokuglica promjera 4–6  $\mu\text{m}$  (slika 9 B (a,b)). Na slikama SEM-a vidljivo je da se mikrokuglice sastoje od nanoploča. Nakon termičke obrade pri 600 °C tijekom 3 sata priređeni prekursori su u potpunosti prevedeni u  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ , a dobivene mikrostrukture su prilično stabilne tj. ne urušavaju se (slika 9 B (c)). Nanoploče su relativno velike debljine oko 350 nm (crvene oznake) što osigurava stabilnost same strukture (slika 9 B (d)), no nanoploče nisu jako povezane jedna s drugom te između njih ima slobodnog prostora (crvene strelice). Pomoću BET analize određena je aktivna površina koja iznosi 8  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Materijal sadrži široke pore, čija je raspodjela u rasponu od 2 do 12 nm. Slika 9 C (a) prikazuje prve tri uzastopne krivulje cikličke voltametrije elektrode načinjene od mezoporoznih  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  mikrokuglica. U prvom ciklusu pojavljuju se tri redukcijska maksimuma. Široki maksimum na 1,06 V pojavljuje se uslijed redukcije  $\text{Mn}^{3+}$  u  $\text{Mn}^{2+}$ , intenzivni maksimum na 0,36 V posljedica je redukcije  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Co}^{2+}$  do elementarnog Mn i Co. Slabi maksimum na 0,76 V posljedica je ireverzibilnog raspada otapala u elektrolitu. Nadalje, u tom prvom ciklusu su i dva oksidacijska maksimuma. Maksimum na 1,36 V posljedica je oksidacije Mn u  $\text{Mn}^{2+}$  dok je drugi maksimum na 2,00 V uzrokovan oksidacijom Co u  $\text{Co}^{2+}$ . Drugi ciklus karakteriziraju dva para redoks–maksimuma. Prvi par na 0,53/1,47 V odgovara redukciji/oksidaciji  $\text{MnO}/\text{Mn}$ , dok drugi par na 1,05/2,04 V odgovara redukciji/oksidaciji  $\text{CoO}/\text{Co}$ . Nakon drugog ciklusa ciklički voltamogrami se preklapaju što ukazuje na dobru reverzibilnost reakcija. Slika 9 C (b) prikazuje specifični kapacitet pražnjenja/punjenja pri struji 100  $\text{mA g}^{-1}$ . Zanimljivo je primijetiti kako se kapacitet pražnjenja smanjuje nešto prije 36–tog ciklusa, a nakon toga postepeno raste do 900  $\text{mA h g}^{-1}$  što je vrlo blizu teorijskoj vrijednosti kod potpuno reverzibilne reakcije pretvorbe od 920  $\text{mA h g}^{-1}$ .

**Slika 9.**(A) Difrakcijska slika  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  mikrokuglica;(B) SEM-slike  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  mikrokuglica;(C) (a) Ciklički voltamogrami  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ;(b) Promjena specifičnog kapaciteta  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  u ovisnosti o broju ciklusa pri gustoći struje  $100 \text{ mA g}^{-1}$ . Preuzeto iz [ref. 26].

Općenito, nakon punjenja i pražnjenja pri niskoj struji elektrolit prodire u unutrašnjost materijala što može rezultirati povećanjem kapaciteta. S druge strane, pojava povećavanja kapaciteta može nastati i od postupnog nastanka elektrokemijskog aktivnog polimernog gela koji nalikuje na film, a koji nastaje polako tijekom nekoliko ciklusa. Upravo iz tog razloga povećanje kapaciteta pojavljuje se tek kasnije. Nakon 65-tog ciklusa kapacitet pražnjenja zadržao se na vrijednosti  $894 \text{ mA h g}^{-1}$  tj. 94,9 % početne vrijednosti drugog pražnjenja ( $942 \text{ mA h g}^{-1}$ ) i upućuje na dobru cikličku stabilnost.

Shen i suradnici priredili su jedinične kristale  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  iz hidrotermalno priređenih nanoštapića manganovog(II) oksida i kobaltovog(II) hidroksida u dva koraka, kako je prikazano na slici 10 A.<sup>27</sup> Reakcija  $\text{MnO}_2$  i  $\text{Co(OH)}_2$  provedena je u peći s kvarcnom cijevi žarenjem pri  $650^\circ\text{C}$  tijekom 10 sati. Strukturna i mikrostrukturna karakterizacija provedena je pomoću rendgenske difrakcije, pretražne elektronske mikroskopije, transmisije elektronske

mikroskopije i visoko razlučive elektronske mikroskopije te energijski razlučujuće rendgenske spektroskopije.

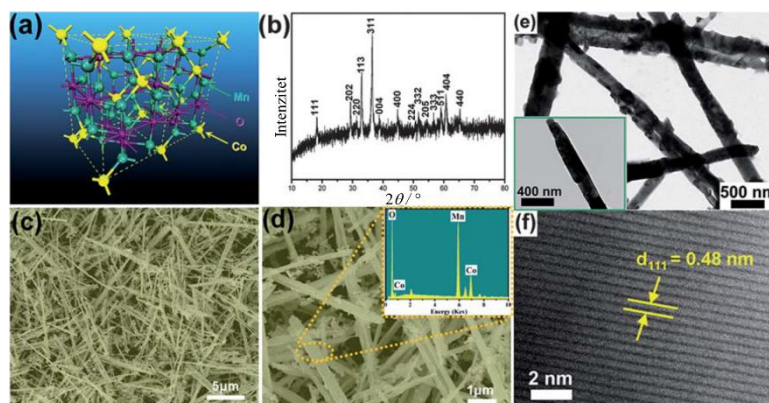


**Slika 10.**

- (A) Shematski prikaz nastajanja nano/submikroštapica;  
 (B) (a) Difrakcijska slika priređenih nanoštapica  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ ;  
 (b) SEM-slika dobivenih nanoštapica  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ .

Preuzeto iz [ref. 27].

Na slici 10 B prikazana je difrakcijska slika i morfologija priređenih  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  nanoštapica. Primjećuje se da su priređeni nanoštapici promjera oko 200 nm i duljine od nekoliko desetaka mikrometara. Slika 11 prikazuje strukturu, difrakcijsku sliku i morfologiju  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  nano/submikroštapica.

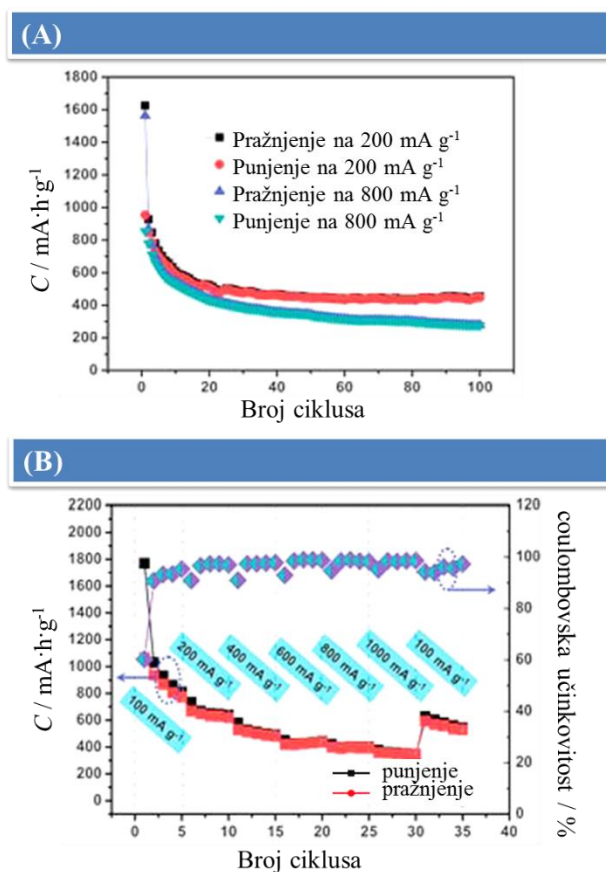


**Slika 11.**

- (a) Shematski prikaz kristalne strukture tetragonskog  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ;  
 (b) Difrakcijska slika sintetiziranog  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ;  
 (c, d) SEM slike nano/submikroštapica; umetak: EDX spektar;  
 (e, f) TEM i HRTEM slike pojedinih nano/submikroštapica.

Preuzeto iz [ref. 27].

Slika 12 A prikazuje pražnjenja/punjenja  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  elektrode pri gustoći struje 200 i  $800 \text{ mA g}^{-1}$ . Pri gustoći struje  $200 \text{ mA g}^{-1}$  kapacitet je težio stabilizaciji na vrijednosti  $590 \text{ mA h g}^{-1}$  te se zadržao na  $510 \text{ mA h g}^{-1}$  čak i nakon 100 ciklusa. Pri većoj gustoći struje,  $800 \text{ mA g}^{-1}$ , materijal je pokazivao specifični kapacitet  $\sim 450 \text{ mA h g}^{-1}$  tijekom 100 ciklusa dok je nakon 100–tog ciklusa specifični kapacitet iznosio  $375 \text{ mA h g}^{-1}$ . Oba podatka govore u prilog dobre cikličke stabilnosti tijekom dužeg vremena.



**Slika 12.**

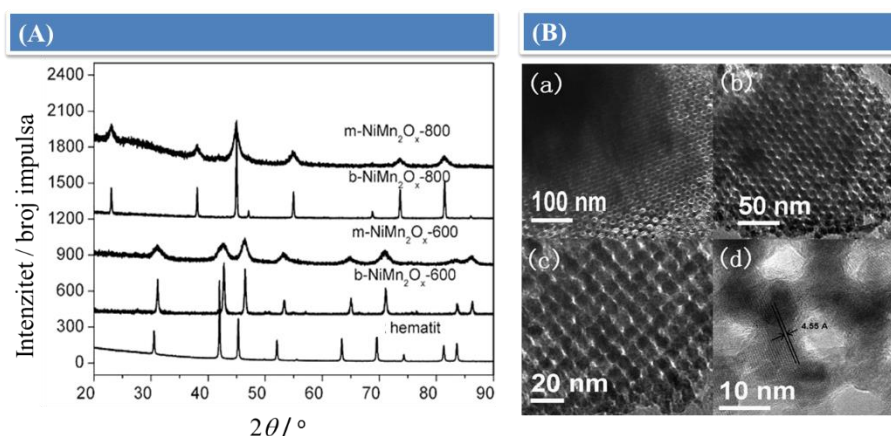
- (A) Specifični kapacitet  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  pri gustoći struje 200 i  $800 \text{ mA g}^{-1}$ ;  
 (B) Promjena kapaciteta nano/submikroštapića  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  u ovisnosti o gustoćama struje u rasponu  $100 \text{ mA g}^{-1}$  do  $1000 \text{ mA g}^{-1}$ . Preuzeto iz [ref. 27].

Uzorak  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  bio je podvrgnut i različitim gustoćama struje ( $100, 200, 400, 600, 800$  i  $1000 \text{ mA g}^{-1}$ ) kao što je prikazano na slici 12 B. Opaženi specifični kapacitet za određene gustoće struje iznosio je redom  $860, 700, 590, 510, 450$  i  $420 \text{ mA h g}^{-1}$ . Uslijed smanjenja gustoće struje (ponovno na  $100 \text{ mA g}^{-1}$ ) kapacitet materijala vratio se na vrijednost od  $720 \text{ mA h g}^{-1}$ . Brzina



i kvaliteta izmjene ukazuje na činjenicu da nano/submikroštapići  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  predstavljaju jako dobar anodni materijal za Li-ionske baterije.

Ren i suradnici priredili su uređeni mezoporozni  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  solvotermalnom metodom iz  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .<sup>28</sup> Početni precipitati termički su obrađeni pri 600 i 800 °C tijekom 6 sati u zraku. Strukturna i mikrostrukturalna karakterizacija provedena je pomoću rendgenske difrakcije u polikristalu, termogravimetrijske analize i razlikovne termičke analize (*engl.* differential thermal analysis, DTA), transmisijске elektronske mikroskopije i visoko razlučive elektronske mikroskopije, energijski razlučujuće rendgenske spektroskopije, pretražnog transmisijskog elektronskog mikroskopa te pomoću Brunauer–Emmett–Teller površinske analize. Uočeno je da promjena temperature termičke obrade uzrokuje promjenu strukture. Uzorci  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  termički obrađeni pri 600 °C, kristalizirali su po strukturnom tipu hematita u heksagonskom kristalnom sustavu ( $a = 4,8976(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,602(4) \text{ \AA}$ ) s prosječnom veličinom kristalita od 6,9 nm, dok su uzorci termički obrađeni na 800 °C kristalizirali u kubnom sustavu, po strukturnom tipu spinela ( $a = 8,397(3) \text{ \AA}$ ) s prosječnom veličinom kristalita 15,0 nm (slika 13 A).



**Slika 13.**

(A) Difrakcijske slike  $\text{NiMn}_2\text{O}_x$  priređenih na 600 i 800 °C;

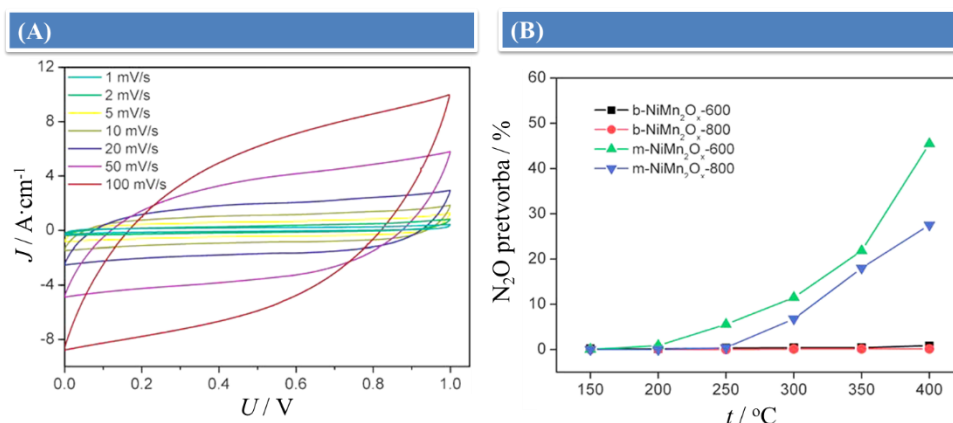
(B) (a i b) HRTEM-slike  $\text{NiMn}_2\text{O}_x$  priređenog na 600 °C;

(c) HRTEM-slike  $\text{NiMn}_2\text{O}_x$  priređenog na 800 °C;

(d) HRTEM-slike  $\text{NiMn}_2\text{O}_x$  priređenog na 600 °C. Preuzeto iz [ref. 28].

TEM slike prikazuju građu mezoporoznog  $\text{NiMn}_2\text{O}_x$  (slika 13 B (a,b)) gdje se uočava trodimenzijska uređenost pora koje potječu od nanokristalnog mezoporoznog silicija KIT-6 koji je korišten kao predložak (*engl.* template) tijekom sinteze. Na slici 13 B (d) prikazana je HRTEM slika  $\text{NiMn}_2\text{O}_x$  ( $x = 4 - 4.5$ ) termički obrađenog pri 600 °C s naznačenim međumrežnim razmakom  $d = 4,55 \text{ \AA}$  koji odgovara kristalnoj ravnini 003 ( $4,53 \text{ \AA}$ ) strukture

hematita. Površinska analiza po Brunauer–Emmett–Telleru pokazala je kako je aktivna površina uzorka termički obrađenog pri 600 °C veća ( $143 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) od aktivne površine uzorka obrađenog pri 800 °C ( $115 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), što je u skladu s poznatom činjenicom da povišenjem temperature termičke obrade dolazi do smanjenja aktivne površine. Cikličkom voltametrijom mjeren je specifični kapacitet uzorka  $\text{NiMn}_2\text{O}_x$  obrađenog pri 600 °C. Voltamogrami prikazani na slici 14 A ukazuju na kondenzatorsko ponašanje. Specifični kapaciteti u ciklusima 1, 2, 5, 10, 20 i 50 pri  $100 \text{ mV s}^{-1}$  iznosili su: 93,9, 83,8, 75,0, 67,5, 58,1 i  $42,4 \text{ Fg}^{-1}$ . Dobivene vrijednosti specifičnog kapaciteta vrlo su slične dobivenim vrijednostima za  $\beta\text{-MnO}_2$ . Priređeni uzorak  $m\text{-NiMn}_2\text{O}_x$  (gdje  $m$  označava mezoporoznu strukturu) ispitivali su i kao materijal za katodu, no kapacitet prvog ciklusa bio je vrlo mali (manji od  $2 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ ). Katalitička svojstva mezoporoznih  $\text{NiMn}_2\text{O}_x$  uzoraka priređenih pri 600 i 800 °C ispitivana su na reakciji raspada  $\text{N}_2\text{O}$  u temperaturnom rasponu od 150 do 400 °C. Nađeno je da uzorak termički obrađen pri 600 °C pokazuje znatno bolje katalizatorsko ponašanje nego uzorak termički obrađen pri 800 °C (slika 14 B). Zanimljivo je da prisutnost hematitne strukture dovodi do raspada  $\text{N}_2\text{O}$  na  $\text{N}_2$  i  $\text{O}_2$ , dok spinelna struktura katalizira raspad  $\text{N}_2\text{O}$  na  $\text{N}_2$  i  $\text{NO}$ .



**Slika 14.**

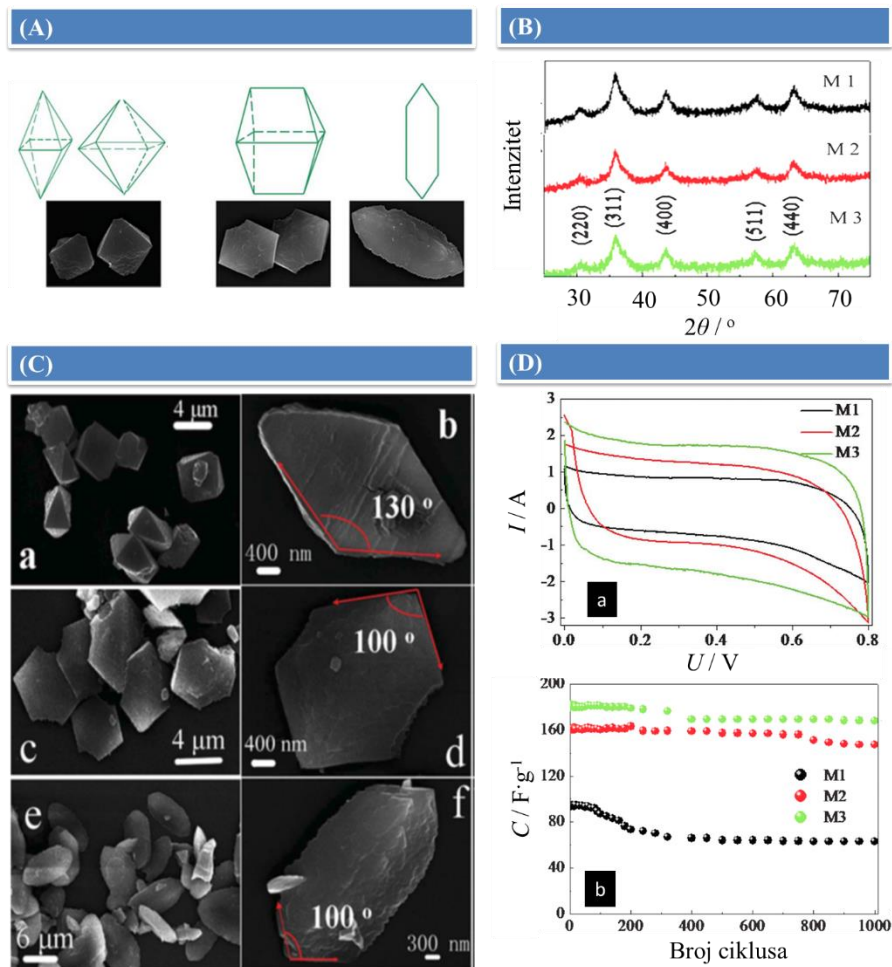
(A) Ciklički voltamogrami mezoporoznog  $\text{NiMn}_2\text{O}_x$  obrađenog na 600 °C;

(B) Katalitička svojstva mezoporoznih  $\text{NiMn}_2\text{O}_x$  za reakciju raspada  $\text{N}_2\text{O}$ .

Preuzeto iz [ref. 28].

Pang i suradnici sintetizirali su porozni  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  koprecipitacijom iz  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  pomoću  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  bez predložaka ili surfaktanata.<sup>29</sup> Korištenjem različitih koncentracija oksalata priređena su tri morfološki različita uzorka: bipiramidalan (M1), nepravilan (M2) i pločasti (M3), kao što je prikazano na slici 15 A. Neovisno o morfologiji, sva tri uzorka  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  (M1, M2, M3) kristaliziraju u

tetragonskom sustavu, po strukturnom tipu spinela (slika 15 B). Različite morfologije proučavane su pomoću SEM-a (slika 15 C). Kod bipiramidalne morfologije veličina čestica je 4–5  $\mu\text{m}$ , kod nepravilne morfologije veličina čestica je oko 5–6  $\mu\text{m}$ , te kod pločaste morfologije veličina čestica je 7–10  $\mu\text{m}$ . Pomoću BET-mjerenja ispitana su specifična mikrostrukturalna svojstva; dobivene vrijednosti za specifičnu površinu iznose: 127,0  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  (M1), 118,3  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  (M2) i 115,1  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  (M3). Veličina pora za sva tri uzorka vrlo je ujednačena, u rasponu od 5 do 10 nm.



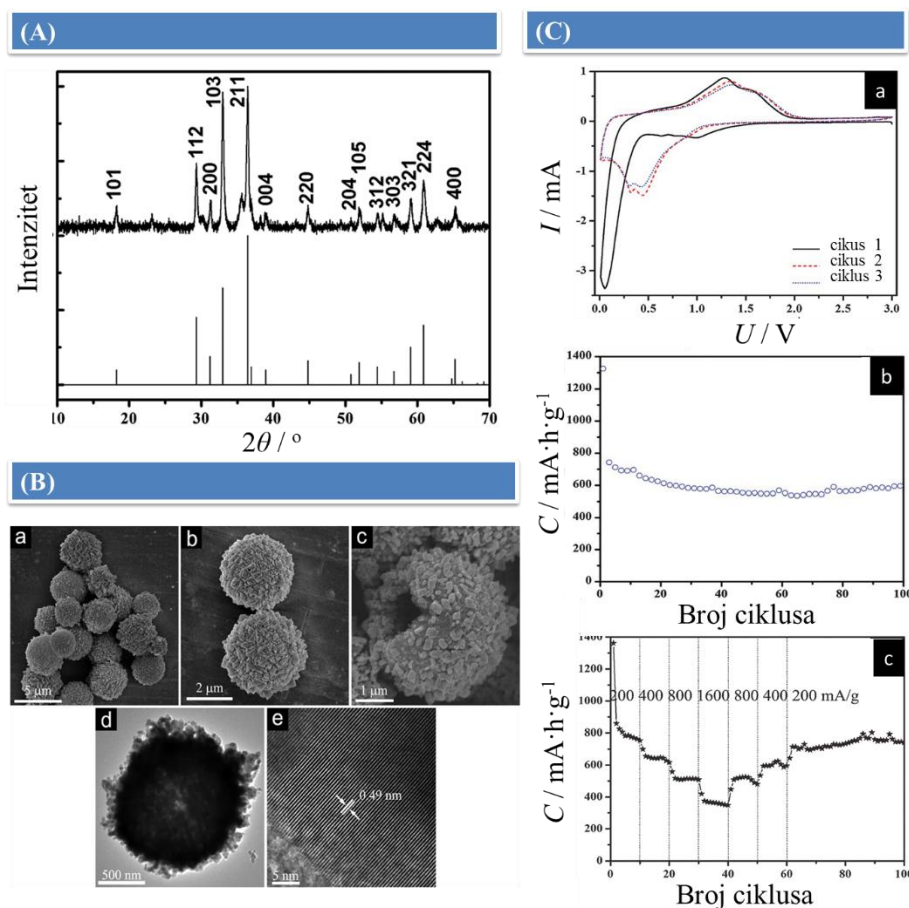
**Slika 15.**

- A)** Različite morfologije konačnog produkta;  
**B)** Difrakcijske slike priređenih  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  različitih morfologija:  
M1–bipiramidalna, M2–nepravilna, M3–pločasta;  
**C)** SEM-slike  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  različitih morfologija (a,b: M1; c,d: M2; e,f: M3);  
**D)** (a) Ciklički voltamogrami za priređene  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  spojeve;  
(b) Ovisnost specifičnog kapaciteta o broju punjenja/pražnjenja za priređene  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  spojeve. Preuzeto iz [ref. 29].



Ciklički voltamogrami (slika 15 D (a)) za sva tri uzorka  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  približno su pravokutnog oblika što ukazuje da su vrijednosti kapaciteta uglavnom posljedica prividnih kapaciteta (pseudokapaciteta). Porozna pločasta morfologija (M3) ima najveći kapacitet ( $180 \text{ F g}^{-1}$ ) pri gustoći struje  $250 \text{ mA g}^{-1}$ , dok bipiramidalni (M2) i nepravilni (M1) uzorci pokazuju manje kapacitete ( $94$  i  $160 \text{ F g}^{-1}$ ) tijekom 1000 ciklusa kao što je prikazano na slici 15 D (b). Uočeno je da su naponi punjenja i pražnjenja te coulombovska učinkovitost za uzorak M3 vrlo visoki za sve cikluse do desetog, uz gubitak specifičnog kapaciteta od oko 6,5 % nakon 500 ciklusa i 7,3 % nakon 1000 ciklusa. Za usporedbu, nakon 1000 ciklusa specifični kapacitet uzorka M1 zadržao se na svega 67,0 % početne vrijednosti. Mjeren je i specifični kapacitet punjenja/pražnjenja pri raznim gustoćama struje gdje je također primijećeno da uzorak M3 s pločastom morfologijom i tada zadržava visoki specifični kapacitet  $122 \text{ F g}^{-1}$  pri gustoći struje  $2500 \text{ mA g}^{-1}$  dok kod ostalih uzoraka (M1 i M2) u velikoj mjeri kapacitet pada pri istim uvjetima. I ovaj podatak ukazuje kako je pločasti  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  pogodan materijal za elektrodu s visokom gustoćom snage i dobrom cikličkom stabilnosti.

Lou i suradnici priredili su šuplje mikrokuglice  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  koprecipitacijom iz  $\text{ZnCO}_3$  i  $\text{MnCO}_3$ .<sup>30</sup> Dobiveni precipitati, kompoziti  $\text{ZnCO}_3\text{--MnCO}_3$ , termički su obrađeni pri  $600^\circ\text{C}$ . Kompozit  $\text{ZnCO}_3\text{--MnCO}_3$  sastoji od mikrokuglica ujednačenih veličine  $3\text{--}5 \mu\text{m}$  što je utvrđeno FESEM-om, a TGA je potvrdila da termički raspad kompozita u zraku završava pri  $600^\circ\text{C}$ . Strukturna i mikrostrukturna karakterizacija provedena je pomoću rendgenske difrakcije, pretražnog elektronskog mikroskopa s emisijom polja, energijski razlučujuće rendgenske spektroskopije, termogravimetrijskog mjerenja, transmisijske elektronske mikroskopije i visoko razlučive elektronske mikroskopije te pomoću Brunauer–Emmett–Tellerove metode. Priređeni uzorak  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  kristalizira u tetragonskom sustavu, u prostornoj grupi  $I4_1/amd$  ( $a = 5,720 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,245 \text{ \AA}$ ) s normalnom spinelnom strukturom. Relativno široke difrakcijske linije upućuju na nanokristalnost uzorka (slika 16 A). FESEM i TEM pružili su uvid u morfologiju  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  te potvrdili kako se radi o šupljim mikrokuglicama ujednačenih veličina  $2\text{--}4 \mu\text{m}$  (slika 16 B (a,b,c)) čiji je promjer sličan promjeru mikrokuglica karbonatnih prekursora. Na slici visoko razlučivog elektronskog mikroskopa (*engl.* high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM) određen je međumrežni razmak ( $d = 0,49 \text{ nm}$ ) koji odgovara kristalnoj ravnini (101) tetragonskog  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  (slika 16 B (e)). EDS-analizom potvrđen je kemijski sastav šupljih mikrokuglica  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  i omjer Mn/Zn je  $\sim 2$ . BET-analizom određena je aktivna površina koja je vrlo velika i iznosi  $28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ; veličina pora iznosi  $0,29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .



Slika 16.

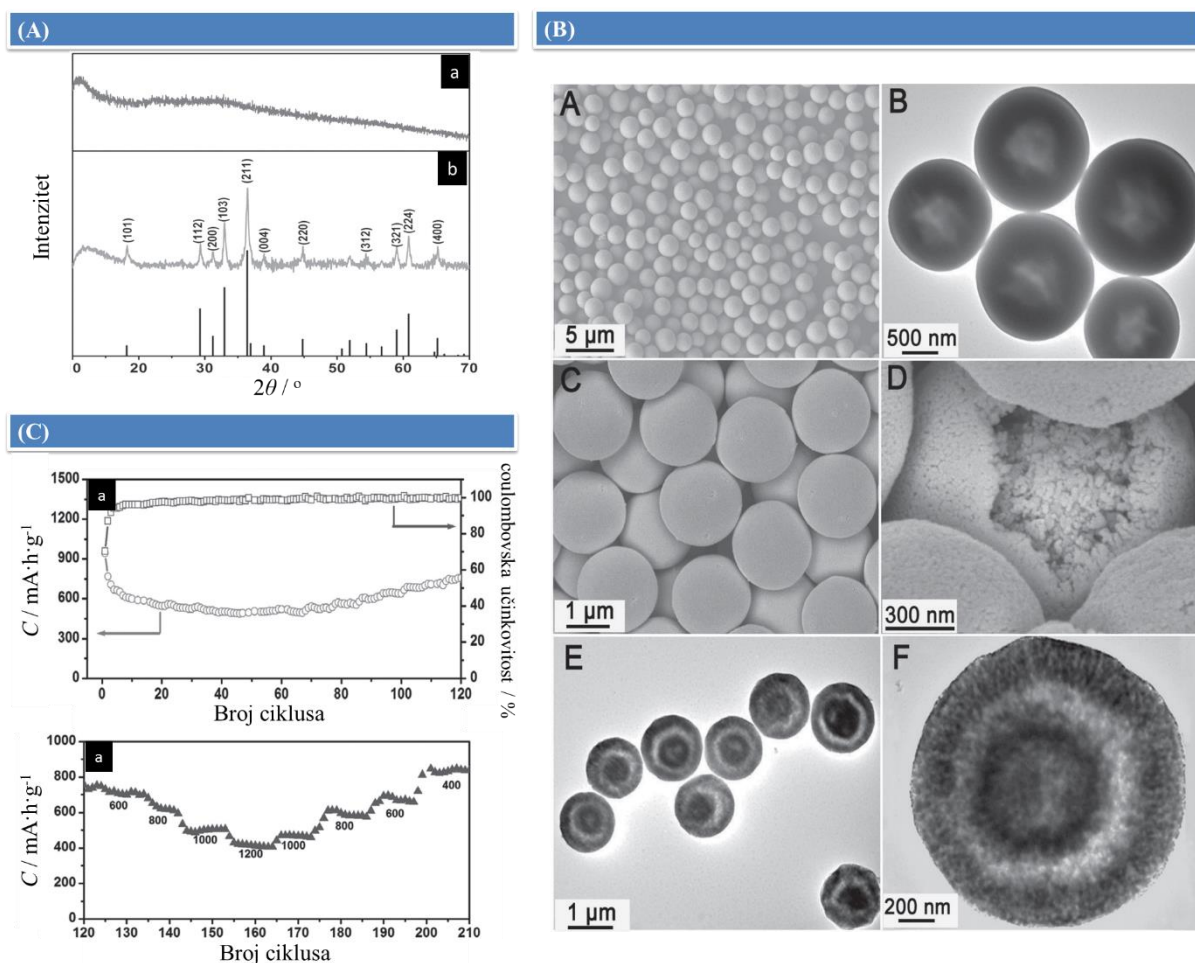
- (A) Difrakcijska slika  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  šupljih mikrokuglica;  
 (B) FESEM-(a–c), TEM-(d) i HRTEM-(e) slike  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  šupljih mikrokuglica;  
 (C) (a) Ciklički voltamogrami  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  šupljih mikrokuglica;  
 (b) Specifični kapacitet u ovisnosti o broju punjenja/pražnjenja pri gustoći struje  $400 \text{ mA g}^{-1}$ ;  
 (c) Procjena učinka elektrode načinjene od  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  šupljih mikrokuglica tijekom 100 ciklusa. Preuzeto iz [ref. 30].

Ciklički voltamogram elektrode načinjene od  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  šupljih mikrokuglica pokazuje da je prvi ciklus značajno drugačiji od onih kasnijih ciklusa (slika 16 C (a)). U prvom katodnom ciklusu uočavaju se dva maksimuma. Široki maksimum pri  $\sim 1,0 \text{ V}$  pripisuje se redukciji  $\text{Mn}^{3+}$  u  $\text{Mn}^{2+}$ , dok se intenzivni maksimum pri  $\sim 0,05 \text{ V}$  pripisuje redukciji  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  do elementarnog Mn i Zn. Anodni ciklus pokazuje dva oksidacijska maksimuma pri  $\sim 1,3$  i  $1,55 \text{ V}$  koji su povezani s nastankom MnO i ZnO. Nakon drugog ciklusa ponavljaju se procesi redukcije/oksidacije MnO i ZnO, koji dovode do pojave dva para reduksijskih maksimuma na  $\sim 0,1/1,3$  i  $0,4/1,55 \text{ V}$ . Mjeren je i specifični kapacitet pri gustoći struje  $400 \text{ mA g}^{-1}$  tijekom 100 ciklusa. Uočeno je da specifični kapacitet postepeno pada tijekom prvih 50 ciklusa, a onda počinje rasti što se pripisuje razgradnji elektrolita, odnosno reverzibilnom stvaranju polimernog

sloja. Specifični kapacitet pražnjenja nakon 100 ciklusa zadržao se na  $607 \text{ mA h g}^{-1}$  što odgovara  $\sim 80 \%$  vrijednosti drugog specifičnog kapaciteta pražnjenja (slika 16 C (b)). Izvršena je i procjena učinka elektrode  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  šupljih mikrokuglica tijekom 100 ciklusa pri različitim gustoćama struje u rasponu od  $200 - 1600 \text{ mA g}^{-1}$ . Dobivene prosječne vrijednosti specifičnog kapaciteta iznosile su:  $791, 641, 513$  i  $361 \text{ mA h g}^{-1}$  pri gustoći struje  $200, 400, 800$  i  $1600 \text{ mA g}^{-1}$  (slika 16 C (c)). Zanimljivo, specifični kapacitet pražnjenja za prvih nekoliko ciklusa pri gustoći struje  $200 \text{ mA g}^{-1}$  iznosi više od njegove teorijske vrijednosti. Poboljšanju elektrokemijskih svojstva kod ovako priređenih uzoraka  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  pridonijela je ujednačena šuplja građa mikrokuglica koja omogućuje kraći put difuzije kationa  $\text{Li}^+$ .

Lou i suradnici priredili su šuplje  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  mikrosfere („*ball-in-ball*“) koprecipitacijom iz  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .<sup>31</sup> U prvom koraku otopljen je polivinilpirolidon (PVP) u etilen glikolu (EG) čime je dobivena emulzija u funkciji mekanog predloška. Potom su PVP–EG otopini dodani odgovarajući acetati, nakon čega je otopina zagrijavana pri  $170^\circ\text{C}$  u uljnoj kupelji. Dobiveni talog ZnMn–glikolata je termički obrađen pri  $500^\circ\text{C}$  u zraku tijekom 4 sata. Strukturna i mikrostrukturalna karakterizacija provedena je pomoću rendgenske difrakcije, pretražne elektronske mikroskopije s emisijom polja, termogravimetrijske analize, transmisije elektronske mikroskopije Brunauer–Emmett–Tellerove metode. Na difrakcijskoj slici ZnMn–glikolata uočava se široki maksimum pri  $\sim 10^\circ$  koji je karakterističan za metalne glikolate, dok su na difrakcijskoj slici šupljih „*ball-in-ball*“  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  mikrosfera svi maksimumi indeksirani kao tetragonski spinel (slika 17 A (a i b)). FESEM-slika šupljih ZnMn–glikolatnih mikrosfera pokazuje kako su mikrosfere uglavnom ujednačene morfologije, veličine  $1,2 - 1,5 \mu\text{m}$ , što potvrđuju i slike TEM–a. Nakon termičke obrade ZnMn–glikolata dolazi do nastanka šupljih „*ball-in-ball*“  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  mikrosfera; uočljivo je odlično očuvanje morfologija bez značajnih promjena u usporedbi sa šupljim ZnMn–glikolatnim mikrosferama. Vanjska ljuska relativno je gusta s prosječnom debljinom  $300 \text{ nm}$  dok je unutarnja ljuska debljine svega  $160 \text{ nm}$  (slika 17 B). Mikrosfere su građene od malih nanočestica s prosječnom veličinom od oko  $30 \text{ nm}$ . BET mjerenja ukazala su na nanoporoznost šupljih „*ball-in-ball*“  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  mikrosfera; materijal je okarakteriziran veličinama pora  $16 \text{ nm}$  što je posljedica kontroliranog oslobađanja plinova tijekom termičke obrade. Izvedena su mjerenja cikličke voltametrije, specifičnog kapaciteta i coulombovske učinkovitosti pri gustoći struje  $400 \text{ mA g}^{-1}$ . Na cikličkom voltamogramu uočavaju se dva maksimuma tijekom prvog katodnog ciklusa koji su posljedica redukcije  $\text{Mn}^{3+}$

u  $\text{Mn}^{2+}$  te  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  u elementarni Mn i Zn. Specifični kapacitet prvog ciklusa iznosi  $945 \text{ mA h g}^{-1}$ . Vrijednost kapaciteta postupno opada tijekom 50 ciklusa sve do vrijednosti  $490 \text{ mA h g}^{-1}$  gdje se stabilizira. Nakon toga počinje rasti te tijekom 120 ciklusa doseže vrijednost  $750 \text{ mA h g}^{-1}$  što je ujedno i teorijska vrijednosti. Početna coulombovska učinkovitost je oko 70 %, no nakon samo nekoliko ciklusa brzo naraste na 98 % i zadržava se blizu 100 %, što ovaj uzorak izdvaja kao potencijalno koristan anodni materijal (slika 17 C (a)).



**Slika 17.**

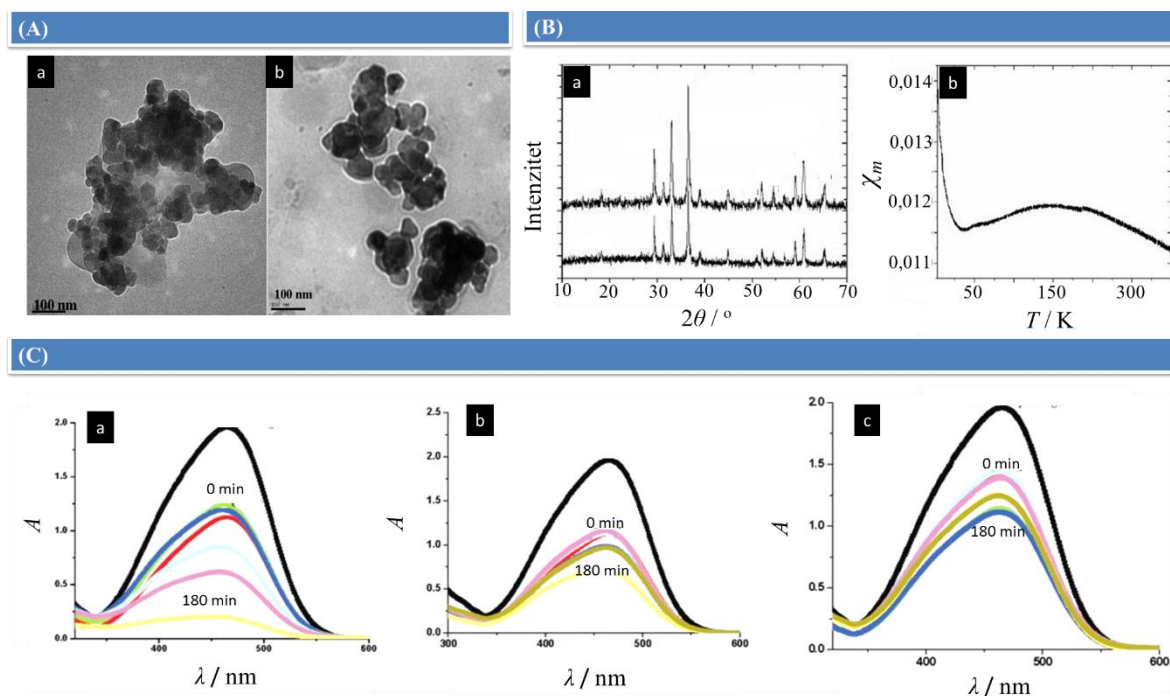
- A)** (a) Difrakcijska slika ZnMn–glikolatnog prekursora;  
 (b) Difrakcijska slika šupljih mikrosfera  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ;  
**B)** FESEM-/TEM- slike prekursora (A, B) te šupljih mikrosfera  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  (C–F);  
**C)** (a) Specifični kapacitet pri gustoći struje  $400 \text{ mA g}^{-1}$  i coulombovska učinkovitost ;  
 (b) Procjena učinka elektrode pri raznim gustoćama struje. Preuzeto iz [ref. 31].

Provedena je i procjena učinka elektrode (nakon 120 ciklusa provedenih pri gustoći struje  $400 \text{ mA g}^{-1}$ ) tijekom 90 ciklusa pri različitim gustoćama struje u rasponu  $800\text{--}1200 \text{ mA g}^{-1}$  i postepeno nazad do  $400 \text{ mA g}^{-1}$ . Prosječne vrijednosti specifičnog kapaciteta iznose: 683, 618,

480 i 396 mA h g<sup>-1</sup> pri gustoćama struje 600, 800, 1000 i 1200 mA g<sup>-1</sup>. Smanjujući gustoću struje do 400 mA g<sup>-1</sup> specifični kapacitet najprije je padao a onda počeo rasti i dosegne vrijednost 790 mA h g<sup>-1</sup> (slika 17 C (b)). Pretpostavlja se da su ovako dobri rezultati posljedica malih veličina nanočestica te njihove specifične „*ball-in-ball*“ građe.

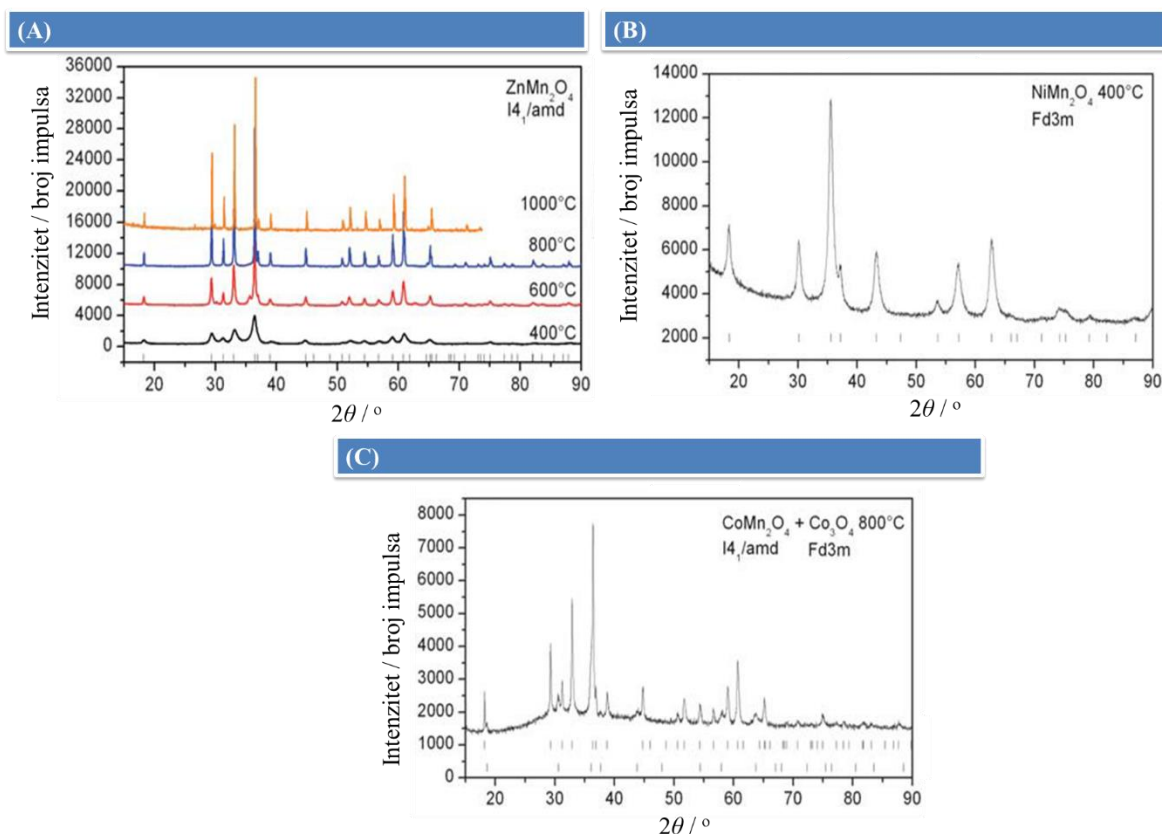
Ganguli i suradnici priredili su nanokristalni ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pomoću povratne micelarne metode i metode koprecipitacije iz ZnMn<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O.<sup>32</sup> Dobiveni precipitati termički su obrađeni pri 450 °C tijekom 6 sati u zraku te dodatno na 600 °C tijekom 12 sati. Strukturna i mikrostrukturna karakterizacija provedena je pomoću rendgenske difrakcije u polikristalu, termogravimetrijskog mjerenja i razlikovne termičke analize, transmisijske elektronske mikroskopije visoko razlučive elektronske mikroskopije. Pomoću povratne micelarne metode dobiveni su mikroštapići prekursora promjera 0,75 μm i duljine 2 μm, a pomoću koprecipitacijske metode ujednačene nanočestice veličina 40–50 nm. U oba slučaja njihova razgradnja je dala nanočestice ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sferičnog oblika (slika 18 A). Rendgenskom strukturnom analizom utvrđeno je da ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> priređen koprecipitacijskom metodom kristalizira kao normalni spinel s tetragonskom Jahn–Tellerovom distorzijom ( $c/a = 1,14$ ;  $a = b = 5,709(1)$  i  $c = 9,238(4)$  Å). Veličina kristalita priređenih uzoraka iznosila je 40–50 nm. Uzorak priređen povratnom micelarnom metodom okarakteriziran je kristalitima veličina ~ 25 nm (slika 18 B) što se slaže s veličinom čestica dobivenih iz TEM–slika (20–30 nm). Magnetska mjerenja nanočestica ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> priređenih povratnom micelarnom metodom provedena su u temperaturnom rasponu 5–300 K i u magnetskom polju 1 kOe. Široka promjena pri ~ 150 K naznačuje početak antiiferomagnetskog uređenja faze. Istraživana je i fotokatalitička aktivnost ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanočestica (priređenih povratnom micelarnom metodom) proučavajući reakciju razgradnje metiloranža pod utjecajem ultraljubičastog zračenja. Uz korištenje ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kao katalizatora absorbancija metiloranža pada na 50 % početne vrijednosti nakon 180 minuta (slika 18 C(c)). ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pokazuje značajno lošije fotokatalitičko ponašanje u odnosu na TiO<sub>2</sub> koji dovodi do smanjenja absorbancije metiloranža gotovo na nulu nakon 180 minuta (slika 18 C (a)).



**Slika 18.**

- (A) (a) TEM slike  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  priređenog micelarnom metodom;  
 (b) TEM slike  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  priređenog koprecipitacijskom metodom;  
 (B) (a) Difrakcijska slika  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  priređenog pomoću micelarne i koprecipitacijske metode;  
 (b) Promjena magnetske susceptibilnosti  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  s temperaturom  
 (C) UV–Vis spektar degradacije metiloranža koristeći kao katalizator:  
 (a)  $\text{TiO}_2$ , (b) smjesu  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  (10 %) te (c)  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ .  
 Preuzeto iz [ref. 32].

Lebdeh i suradnici<sup>33</sup> priredili su  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  precipitacijskom metodom iz  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  pomoću  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Dobiveni je talog filtriran, sušen i sinteriran pri 400, 600, 800 i 1000 °C.  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  priređeni su istom metodom iz  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  odnosno  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Dobiveni precipitati sinterirani su pri 400 i 800 °C. Strukturna i mikrostrukturna karakterizacija provedena je pomoću rendgenske difrakcije, Rietveldove metode utočnjavanja, pretražnog elektronskog mikroskopa, termogravimetrijskog mjerenja i transmisijske elektronske mikroskopije. Rendgenskom difrakcijskom analizom uzorka  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  sinteriranog pri 400, 600, 800 i 1000 °C (slika 19 A) utvrđeno je da uzorak kristalizira u tetragonskoj spinelnoj strukturi u prostornoj grupi  $I4_1/amd$ . Parametri jedinične rešetke određeni su Rietveldovim utočnjavanjem. Struktura uzorka sinteriranog pri 400 °C okarakterizirana je parametrom inverzije 27 %. S porastom temperature od 400 do 1000 °C parametar  $a$  se smanjuje a parametar  $c$  raste.

**Slika 19.**

(A) Difrakcijske slike ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sinteriranog na 400, 600, 800 i 1000 °C;

(B) Prikaz Rietveldovog utočnjavanja za uzorak NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sinteriran pri 400 °C;

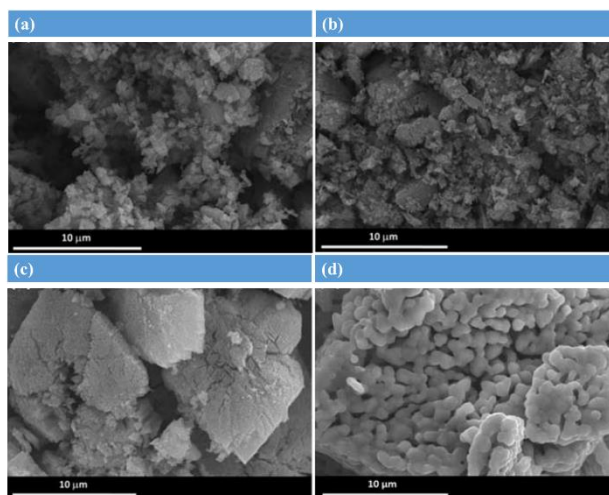
(C) Prikaz Rietveldovog utočnjavanja za uzorak CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sinteriran pri 800 °C.

Preuzeto iz [ref. 33].

Veličina kristalita povećava se s porastom temperature sinteriranja od 11,4(2) nm (400 °C) do 324(14) nm (1000 °C). Rendgenska difrakcijska analiza NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sinteriranog na 400 °C pokazala je da spoj posjeduje inverznu spinelnu strukturu u prostornoj grupi  $Fd\bar{3}m$ , s parametrom inverzije 78,75 %, parametrom jedinične rešetke  $a = 8,3689(3)$  Å te veličinom kristalita 11(1) nm (slika 19 B). CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sinteriran pri 800 °C ima tetragonsku spinelnu strukturu prostorne grupe  $I4_1/amd$ , s parametrom inverzije 16 %. Parametri jedinične rešetke su  $a = 5,7243(4)$  Å i  $c = 9,2888(8)$  Å. Veličina kristalita iznosi 65(27) nm. Uzorak sadrži 17 % Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\* (slika 19 C). Pomoću SEM-a istražena je morfologija ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sinteriranog pri 400, 600, 800 i 1000 °C (slika 20). U uzorku ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sinteriranom na temperaturi 400 °C primjećuju se nakupine čestica veličine 1–5 μm. Porast temperature sinteriranja pri 600 °C uzrokuje daljnji rast nakupina (2–10 μm) dok se morfologija uzorka sinteriranog pri 800 °C počinje drastično mijenjati te se pojavljuju porozne čestice dužine 10 μm

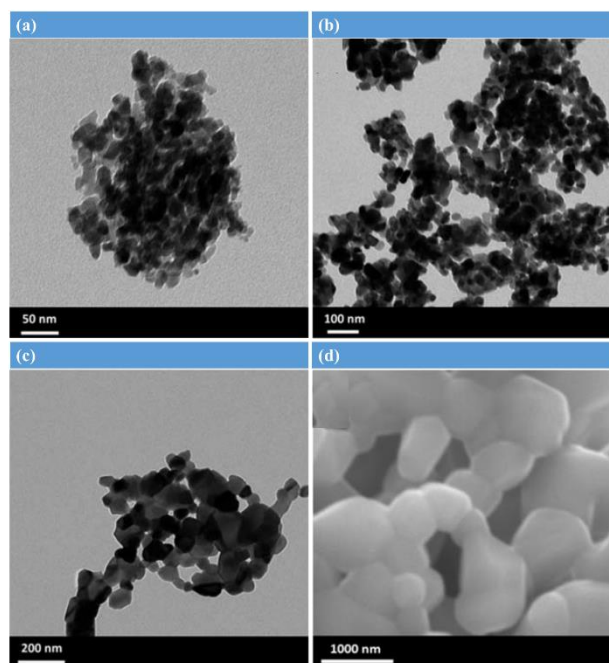
\* u cijeloj doktorskoj disertaciji sastav uzoraka iskazan je postotkom koji predstavlja maseni udio.

Sinteriranje uzorka na 1000 °C dovodi do sjedinjenja poroznih čestica.



**Slika 20.** SEM slike  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  sinteriranog na (a) 400 °C, (b) 600 °C, (c) 800 °C i 1000 °C. Preuzeto iz [ref. 33].

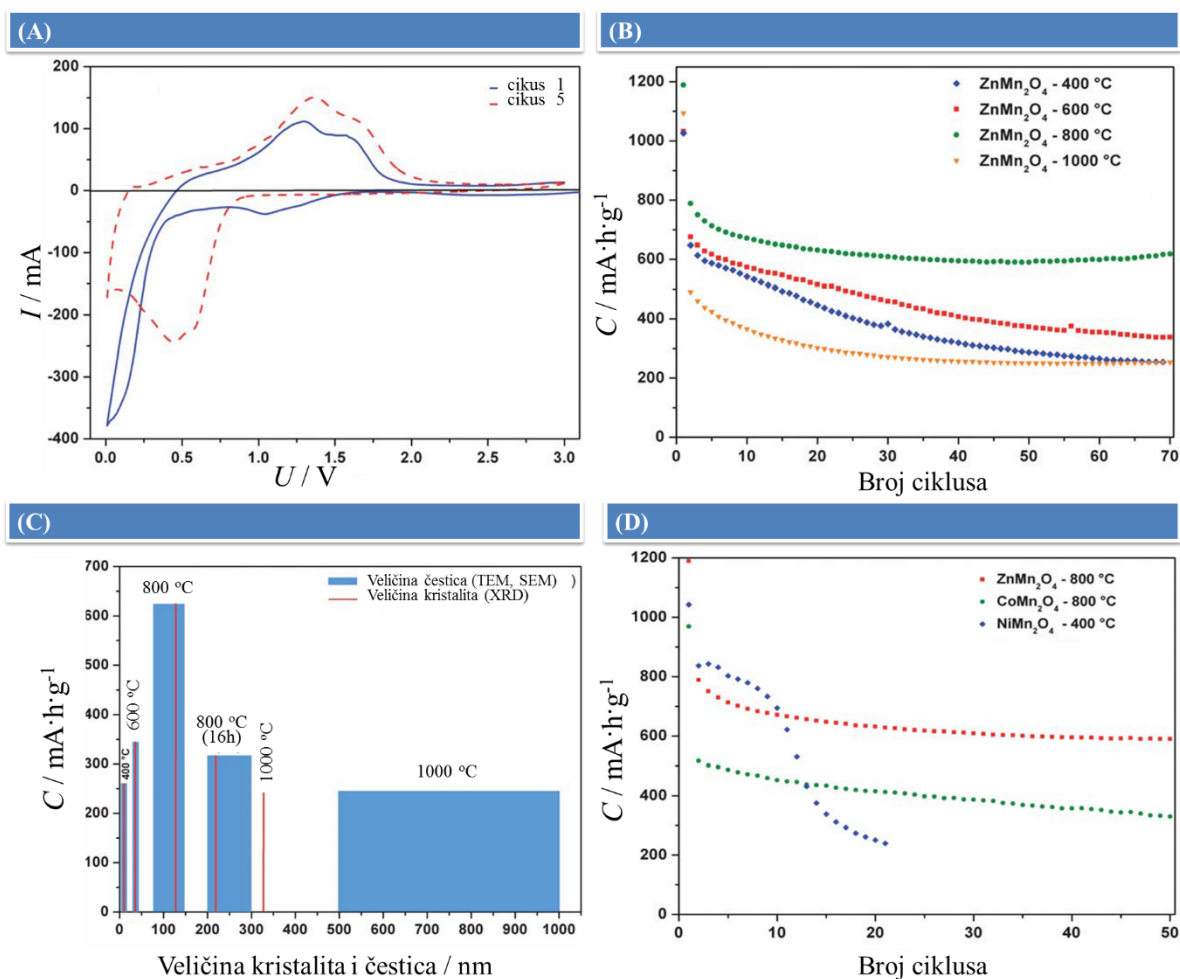
Morfologija  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  ispitana je i transmisijском elektrоnskom mikroskopijom (slika 21). TEM-slike pokazuju da veličina čestica uzorka sinteriranog pri 1000 °C iznosi 500 nm (slika 21d). Veličina čestica  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  sinteriranog pri 400 °C iznosi 10 nm dok se  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  sinteriran na 800 °C sastoji od čestica veličina 200–500 nm.



**Slika 21.** TEM slike morfologije  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  sinteriranog na (a) 400 °C, (b) 600 °C, (c) 800 °C i 1000 °C. Preuzeto iz [ref. 33]



Provedena je ciklička voltametrija s utvrđivanja redukcijskog potencijala priređenih metalnih oksida te oksidacijskog potencijala metalnih nanočestica. U slučaju  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  sinteriranog pri 600 °C prvi redukcijski proces odgovara redukciji  $\text{Mn}^{3+}$  u  $\text{Mn}^{2+}$  nakon čega slijedi redukcija  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  u  $\text{Mn}^0$  i  $\text{Zn}^0$ , a prvi idući oksidacijski maksimumi odgovaraju oksidaciji  $\text{Mn}^0$  i  $\text{Zn}^0$  u  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  (slika 22 A). Uočeno je da temperatura sinteriranja  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  poboljšava reverzibilni specifični kapacitet (slika 22 B). Kod uzorka sinteriranog pri 400 °C i 600 °C specifični kapacitet znatno se smanjuje tijekom 70 ciklusa. Specifični kapacitet uzorka sinteriranog pri 800 °C i 1000 °C ne opada s porastom broja ciklusa punjenja i pražnjenja.



**Slika 22.**

- (A) Ciklički voltamogram  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  sinteriranog na 600 °C;  
 (B) Specifični kapacitet  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  sinteriranog na 400, 600, 800 i 1000 °C;  
 (C) Promjena specifičnog kapaciteta kao funkcija veličine čestica i kristalita;  
 (D) Specifični kapacitet uzorka  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  (800 °C),  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  (800 °C) i  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  (400 °C). Preuzeto iz [ref. 33].

Vrijednosti specifičnog kapaciteta u odnosu na veličinu zrna upućuju na postojanje optimalne veličine čestica. U slučaju  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  ta veličina iznosi 75–150 nm, a dobivena je sinteriranjem pri 800 °C (slika 22 C). Specifični kapacitet tijekom 50 ciklusa za  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  sinteriran pri 800 °C iznosi svega 330 mA h g<sup>-1</sup>,  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  sinteriran pri 400 °C iznosi 230 mA h g<sup>-1</sup>, dok  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  sinteriran pri 800 °C pokazuje visoke vrijednosti specifičnog kapaciteta od 620 mA h g<sup>-1</sup> odnosno ~ 80 % početne vrijednosti (slika 22 D).

Za razliku od  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  u literaturi značajno se manje pronalazi provedenih istraživanja za  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ . Također, postoje mnogi prijedori vezano uz kristalni sustav i vrijednosti parametra inverzije u slučaju  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ . Miyahara i suradnici<sup>34</sup> pronašli su da  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  kristalizira u kubnom sustavu, u potpuno normalnoj spinelnoj strukturi s parametrom inverzije 0, dok Waskowska i suradnici<sup>35</sup> objavljuju da priređeni  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  pokazuje visoke vrijednosti parametra inverzije. Jurić i suradnici priredili su, kao glavnu kristalnu fazu,  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  [94.1(2) %] metodom termičkog raspadom heterometalnog prekursora  $[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$  pri 1000 °C.<sup>36</sup> Strukturna i mikrostrukturna karakterizacija provedena je pomoću metode rendgenske difrakcije, Rietveldove metode te gravimetrijskih mjerenja i razlikovne termičke analize. Rendgenskom strukturnom analizom utvrđeno je da s povišenjem temperature smanjuje se količina prisutnih nečistoća, CuO i  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Rietveldovim utočnjavanjem utvrđeno je kako se radi o kubnoj strukturi opće formule  $^{tetr}[\text{Cu}_{0.17}\text{Mn}_{0.83}]^{okt}[\text{Mn}_{1.17}\text{Cu}_{0.83}]\text{O}_4$  a što znači da su tetraedarska mjesta zauzeta 80 % s Mn i 20 % Cu dok su oktaedarska mjesta zauzeta s 60 % Mn i 40 % Cu.

Oliveira i suradnici<sup>37</sup> priredili su  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  reakcijom u čvrstom stanju iz CdO i  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , a dobiveni je produkt sinteriran pri temperaturi 1173 K tijekom 20 sati u zraku. Strukturna karakterizacija provedena je pomoću rendgenske difrakcije u prahu, mikrostrukturna mjerenja pomoću Rietveldove metode utočnjavanja, magnetska mjerenja pomoću supravodljivog kvantnog interferencijskog magnetometra. Provedena strukturna i mikrostrukturna karakterizacija potvrdila je da  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  kristalizira kao tetragonski spinel s dijamagnetskim kationima  $\text{Cd}^{2+}$  na tetraedarskim položajima i magnetskim kationima  $\text{Mn}^{3+}$  na deformiranim oktaedarskim položajima. Uzorak nije priređen kao čista faza, već je nađeno da sadrži mali udio dodatne kristalne faze, kadmijevog(II) oksida, CdO (~ 5(2) %). Magnetska mjerenja pokazala su kako se krivulje ZFC i FC preklapaju što je uvjet za reverzibilnost sustava kao funkcije temperature.

Ovaj literaturni prikaz jasno ukazuje na činjenicu da se većina provedenih istraživanja spinelnih materijala odnosila na određivanje svojstva, bilo elektrokemijskih, magnetskih, fotokatalitičnih pri čemu ispitivani materijali nisu dovoljno strukturno istraženi. Od ukupno 12 istraživanja danih u ovom literaturnim pregledu svega jedna grupa istraživača provela je i napredniju strukturnu analizu priređenih (nano)materijala dok sve ostale studije prikazuju samo grafički rendgenske difraktograme bez određivanja strukturnih značajki ispitivanih spinelnih materijala. Očekuje se da će strukturne studije napravljene u okviru ove doktorske disertacije doprinijeti boljem razumijevanju mehanizma kationske distribucije unutar spinelne kristalne rešetke u ovisnosti o uvjetima pripreme, što je nužan preduvjet za ciljani dizajn materijala željenih svojstava.

## 2. 4. Teorijske osnovice eksperimentalnih metoda

### 2. 4. 1. Rendgenska difrakcija u polikristalu

Rendgenska difrakcija u polikristalnom uzorku nedestruktivna je metoda koja ima vrlo značajnu ulogu prvenstveno u istraživanjima u području fizike i kemije čvrstog stanja, nanomaterijala, strukturne i koordinacijske kemije, polimorfije farmaceutskih spojeva te u istraživanju novih materijala. Rendgenska difrakcija u polikristalu ima široku primjenu u karakterizaciji kristalnih materijala koji se ne mogu ili ne žele prirediti u formi monokristala te dijelom i amorfni tvari. Konkretno, rendgenska difrakcija u polikristalu služi za provođenje kvantitativne i kvalitativne fazne analize višefaznih uzorka, određivanje deformacija kristalne rešetke i veličine kristalita, razlikovanje kristalnog od amornog materijala te za rješavanje i utočnjavanje kristalne strukture. Difrakcijski podatci prikupljaju se i na mikro i nanokristalnim organskim i anorganskim materijalima, lijekovima, mineralima, metalima, keramikama i raznim spojevima a oni mogu biti u obliku tankih filmova ili u obliku praha. Valjanost i opseg informacija koji se mogu dobiti iz difrakcijske slike polikristalnog uzorka ovise o karakteristikama proučavanog uzorka, složenosti strukture i kvaliteti eksperimentalnih podataka.

U difrakcijskoj strukturnoj analizi koristi se monokromatsko rendgensko zračenje s malim valnim duljinama tipično  $\sim 1 \text{ \AA}$  što odgovara energijama fotona od  $\sim 120 \text{ KeV}$ . Budući da se valna duljina rendgenskog zračenja približila veličini atoma ovo zračenje je pogodno za određivanje strukturnog uređenja atoma i molekula različitih materijala. Rendgenske zrake otkrio je W. C. Röntgen 1895. godine dok je proučavao katodne zrake i nazvao ih je X–zrakama a nakon 17 godina, 1912. godine, M. von Laue, W. Fridrich i P. Knipping snimili prvu difrakcijsku sliku kristala modre galice.

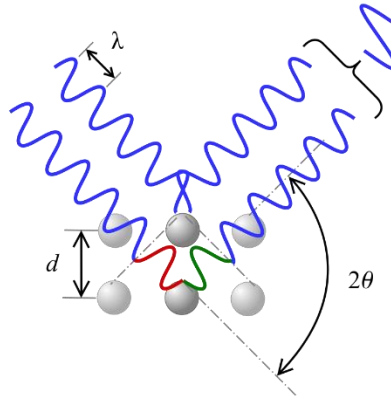
Svaka kristalna tvar periodična je i može se promatrati kao niz jednako udaljenih kristalnih mrežnih ravnina koja je ponašaju kao niz međusobno ekvidistantnih polupropusnih zrcala. Kada na kristalnu tvar pada snop monokromatskih rendgenskih zraka one se djelomično reflektiraju na prvoj ravnini i tako redom prodirući sve dublje i dublje u slojeve prije nego se u potpunosti apsorbiraju ili izađu van. Do konstruktivne interferencije dolazi samo ako su spomenute reflektirane zrake u fazi, odnosno ako je razlika u hodu tih paralelnih zraka nakon refleksije jednaka cijelom broju valnih duljina tj. ako je zadovoljen Braggov uvjet<sup>38</sup> (slika 23).

Braggov zakon dan je izrazom:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

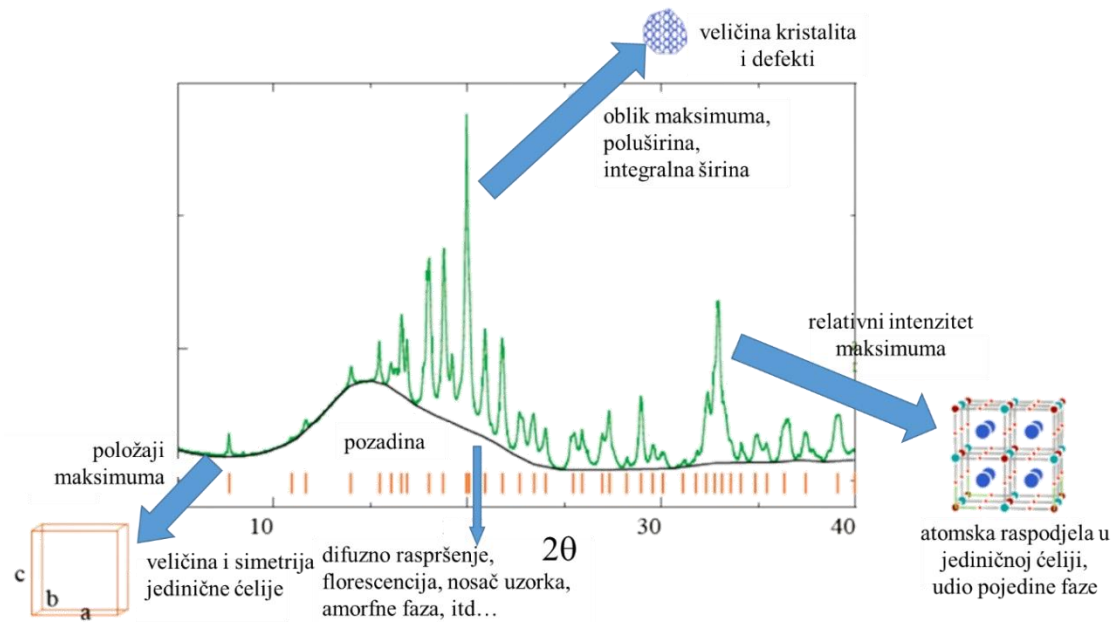
gdje je:

$d$	međumrežni razmak (udaljenost između paralelnih ravnina u kristalu),
$\theta$	kut upadne ili difraktirane zrake,
$N$	cijeli broj
$\lambda$	valna duljina rendgenskih zraka.



**Slika 23.** Shematski prikaz Braggovog zakona

Kristalne mrežne ravnine međusobno su udaljene za međumrežni razmak  $d$ , a provučene su kroz pravilno raspoređene atome u kristalnoj rešetci u kojoj svaki atom ima sebi ekvivalentan atom s kojim je povezan translacijom. Te kristalografske ravnine definirane su Millerovim indeksima ( $hkl$ ). Difrakcijom rentgenskog zračenja u kristalnoj tvari nastaje difrakcijska slika koja se smatra otisakom prsta za promatranu kristalnu tvar (slika 24). Položaj difrakcijskih maksimuma određen je kristalnom rešetkom, odnosno veličinom i oblikom jedinične ćelije a intenzitet difrakcijskih maksimuma vrstom atoma i njihovim prostornim razmještajem u jediničnoj rešetci prema zahtjevima simetrije, tj. o kristalnom strukturuom.



**Slika 24.** Anatomija difrakcijske slike polikristalnog materijala

Objašnjenje intenziteta raspršenog zračenja u kristalu započinje Thompsonovom jednadžbom za intenzitet ( $I_T$ ) raspršenja elektromagnetskih valova na jednom elektronu:

$$I_T = I_0 \frac{K}{r^2} (\sin^2) \alpha,$$

gdje je:

- $I_0$  intenzitet upadnog snopa,
- $\alpha$  kut između smjera raspršenja i smjera ubrzanja elektrona,
- $K$  konstanta:  $K = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \cdot \left(\frac{e^4}{m^2}\right) = 7,94 \cdot 10^{-30} m^2$

Zbog toga što upadni val nije polariziran ali se polarizira tijekom raspršenja ukupni intenzitet raspršenja je suma intenziteta okomite i paralelne komponente vektora kojim se opisuje difraktirano zračenje te zbrajanjem daje ovaj izraz:

$$I = I_0 \frac{K}{r^2} \left( \frac{1 + \cos 2\theta}{2} \right) \text{ ili}$$

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left( \frac{1 + \cos 2\theta}{2} \right),$$

gdje je:

- $I_0$  intenzitet upadnog snopa;
- $e$  i  $m$  naboj i masa elektrona;
- $r$  udaljenost od elektrona;
- $c$  brzina svjetlosti,
- a izraz  $\left( \frac{1 + \cos 2\theta}{2} \right)$  – polarizacijski faktor

Kada se govori o raspršenju na atomu uvodi se atomski faktor raspršenja  $f$  koji je funkcija člana  $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ . Pojava interferencije nastaje uslijed raspršenja iz različitih područja atoma koje uzrokuje sama činjenica da su dimenzije atoma reda veličine valne duljine rendgenskih zraka. No, pri tome se mora uzeti u obzir da je elektron vezan za atom i da postoje kvantna ograničenja na energije raspršenja, ali da i atomi titraju oko položaja ravnoteže uslijed temperature te da dolazi do gašenja atomskog raspršenja. To gašenje opisuje se Debye–Wallerovim faktorom  $B = 8\pi^2 U^2$ , gdje je  $U^2$  amplituda vibracije atoma. Kako se amplituda titranja povećava s temperaturom, povećava se i Debye–Wallerov faktor  $B$  te na taj način utječe i na atomski faktor raspršenja preko ove relacije:

$$f = f_0 \left[ \frac{-B \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right]$$

S obzirom da se jedinična rešetka ne sastoji samo od jednog atoma treba obratiti pažnju i ispitati interferentne efekte između svih atoma. Pri tome treba zbrojiti sve amplitude od svih raspršenih valova svakog pojedinog atoma  $f_i$  te ih predložiti vektorom u polarnom koordinatnom sustavu gdje je modul vektora proporcionalan atomskom faktoru raspršenja a kut među vektorima (fazni kut) dan je izrazom:

$$\phi_j = 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j),$$

gdje su:

$hkl$	Millerovi indeksi skupa ravnina,
$x_j, y_j, z_j$	koordinate atoma u jediničnoj ćeliji.

Rezultantni val dobiven raspršenjem na svim atomima u jediničnoj ćeliji za određeni  $hkl$  maksimum vektorska je suma svih pojedinačnih vektora raspršenja (Argandov dijagram), naziva se strukturni faktor,  $F_{hkl}$  koji je kompleksan broj/veličina koja opisuje i fazu i amplitudu resultantnog vala:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^m f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}.$$



Budući da je elektronska gustoća u kristalu  $\rho(r)$  trodimenzijska periodična funkcija ona se prikazuje trostrukim Fourierovim redom:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_l F(\mathbf{h}) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

gdje je:

- $\mathbf{r}$  vektor u kristalnom prostoru čije su koordinate promatrane točke  $(x, y, z)$ ,
- $V$  volumen jedinične rešetke,
- $\mathbf{h}$  vektor u recipročnom prostoru čije su komponente indeksi refleksa  $hkl$ ,
- $F(\mathbf{h})$  strukturni faktor.

Postupak izračunavanja elektronske gustoće sumiranjem strukturnih faktora prikazanom jednačbom naziva se Fourierova sinteza. Strukturni faktori,  $F(\mathbf{h})$ , predstavljaju koeficijente u Fourierovoj sintezi.

Koordinata točke kristalne rešetke zadana je vektorom:

$$\mathbf{r} = xa + yb + zc$$

a položaj točke recipročne rešetke vektorom:

$$\mathbf{h} = ha^* + kb^* + lc^*$$

gdje su  $a^*, b^*, c^*$  vektori koji predstavljaju parametre recipročne jedinične rešetke. Koristeći skalarni produkt tih dvaju vektora:

$$\mathbf{h} \cdot \mathbf{r} = hx + ky + lz$$

jednačba poprima oblik:

$$\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} F(\mathbf{h}) e^{-2\pi i\mathbf{h}\cdot\mathbf{r}}$$

Dakle,  $F(s)$  predstavlja Fourierov transformat elektronske gustoće i obrnuto,  $\rho(r)$  jest inverzni Fourierov transformat strukturnog faktora. Kada bi se strukturni faktori mogli direktno odrediti eksperimentalnim putem, bilo bi lako izračunati elektronsku gustoću i riješiti kristalnu strukturu. Međutim, eksperimentalno se određuje samo intenzitet Braggovog maksimuma  $hkl$ , koji je proporcionalan modulu strukturnog faktora  $|F|^2$

$$I_{hkl} = F_{hkl} \cdot F_{hkl}^* = |F_{hkl}|^2$$

$$I \propto I_0 \left( \frac{e^4}{m^2} \right) \frac{V \lambda^3 m_H F_{hkl}^2}{4V_a^2} \left( \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2\sin\theta} \right)$$

gdje je:

$V$	efektivni volumen kristalnog materijala u uzorku
$\lambda$	valna duljina rendgenskog zračenja
$m_H$	multiplicitet linije
$V_a$	volumen jedinične rešetke

Iz gornjeg izraza vidi se da eksperimentalno određeni intenziteti daju samo module,  $|F(h)|$ , strukturnih faktora, tj. strukturne amplitude. Fazni kutovi,  $\rho(h)$ , pa prema tome i položaji atoma, ne mogu se dobiti direktno iz eksperimentalno određenih intenziteta. Informacije o fazama svakog pojedinog refleksa izgubljene su pri mjerenju, ali su sadržane u kompletu izmjerenih strukturnih amplituda. Problem nalaženja faznih kutova naziva se fazni problem i predstavlja osnovni problem u rendgenskoj strukturnoj analizi.

Rješavanje kristalne strukture uvijek predstavlja neku vrstu tehnike pokušaja i pogreške, jer se postupak u pravilu svodi na usporedbu pretpostavljenog strukturnog modela sa stvarnim, eksperimentalno dobivenim podacima. Danas postoji nekoliko pogodnih načina da se relativno brzo i jednostavno dođe do zadovoljavajućeg početnog modela. Neke metode se zasnivaju na izračunavanju približnih vrijednosti  $\rho$  iz poznatog položaja samo jednog ili nekoliko atoma, a druge pokušavaju vrijednost  $\rho$  odrediti direktno. Pattersonova metoda ili metoda teškog atoma pripada prvoj skupini, a direktne metode drugoj. Kad se znaju  $|F|$  i  $\rho$  za svaki refleks  $hkl$ , mogu se izračunati strukturni faktori a iz poznatih strukturnih faktora lako je izračunati elektronsku gustoću za sve vrijednosti  $x, y, z$ . Ako se pretpostavi da su atomi smješteni u centrima maksimuma elektronske gustoće moguće je riješiti kristalnu strukturu.

#### **2.4.1.1. Rješavanje i utočnjavanje struktura iz podataka dobivenih difrakcijom u polikristalu**

Struktura polikristalnog materijala može se riješiti kao što je spomenuto, direktnim metodama ili metodama u direktnom prostoru. Direktne metode su vrlo dobro poznate iz kristalografije monokristalnih uzoraka čiji početak datira iz 1948. godine<sup>39, 40</sup>, dok su metode u direktnom prostoru relativno nove metode. Metode u direktnom prostoru, poznate i kao metode globalne optimizacije, jako se brzo razvijaju u posljednjih nekoliko godina i bilježe značajne uspjehe u području određivanja strukture iz praškastih uzoraka. To su<sup>41</sup>:

1. metode Monte Carlo – MC,
2. metode genetičkih algoritama – GA.
3. metoda simuliranog aneliranja – SA

Sve metode globalne optimizacije započinju od slučajno odabranih položaja za svaki atom unutar rešetke koji se zatim transliraju, rotiraju i, općenito, atomi mijenjaju svoje mjesto unutar jedinične rešetke tijekom postupka optimizacije. Potrebno je odrediti hiper površinu  $R(I)$  da bi se pronašao globalni minimum.

Nakon što je struktura riješena direktnim metodama ili metodama u direktnom prostoru, slijedi korak utočnjavanja dobivenog strukturnog modela Rietveldovom metodom. Rietveldova metoda temelji se na usklađivanju teorijske difrakcijske slike polikristalnog (praškastog uzorka) koja je izračunata na temelju modela njegove kristalne strukture, s eksperimentalnom difrakcijskom slikom praha. Metodu je razvio H. Rietveld 1969. godine<sup>42</sup>. Glavni cilj metode je utočnjavanje kristalne strukture varijacijom strukturnih parametara, kao i parametara koji opisuju instrumentalne efekte na difrakcijsku sliku, tako da se dobije difrakcijska slika (difraktogram) koja se najbolje slaže s eksperimentalno snimljenom. Ulazni podatci koji se obrađuju su difraktogrami snimljeni s korakom  $0,02^\circ$  po koraku konvencionalnim rendgenskim difraktometrom, sinkrotronskim zračenjem, neutronsom ili elektronskom difrakcijom. Rješenje koje predstavlja najbolju prilagodbu nastaje minimizacijom (metodom najmanjih kvadrata) slijedeće veličine:

$$D_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

gdje je:

$y_i$	opaženi intenzitet pri $i$ -tom koraku,
$y_{ci}$	proračunati intenzitet,
$w_i = 1/y_i$	težina pri $i$ -tom koraku.

U Rietveldovoj metodi izračunati intenziteti  $y_{ci}$  su određeni iz strukturnog faktora  $F_K$ , izračunatog na osnovi strukturnog modela. Difraktirani intenzitet u  $i$ -tom koraku opisan je izrazom:

$$y_{ci} = s_f \sum_K L_K |F_K|^2 P(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi}$$

gdje je:

$s_f$	faktor normiranja,
$L_K$	faktor koji sadrži Lorentzovu polarizaciju i faktor multipliciteta;
$P(2\theta_i)$	matematička funkcija profila,
$P_K$	funkcija preferirane orijentacije;
$A$	apsorpcijski faktor,
$F_K$	strukturni faktor $K$ -tog Braggovog maksimuma,
$y_{bi}$	intenzitet pozadinskog zračenja tj. šum.

Kvaliteta rezultata usklađivanja difrakcijskih slika izražava se pomoću faktora  $R_p$  i  $R_{wp}$ :

$$R_p = \frac{\sum_i^N |y(2\theta_i)_{obs} - y(2\theta_i)_{calc}|}{\sum_i^N y(2\theta_i)_{obs}}$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{W_i \sum [y(2\theta_i)_{obs} - y(2\theta_i)_{calc}]^2}{\sum_i^N y(2\theta_i)_{obs}^2}}$$

Ako je red veličine  $R_p$  i  $R_{wp}$  oko 8 % ili manji, rezultat je prihvatljiv.

#### 2.4.1.2. *Određivanje veličine kristalita i deformacija kristalne rešetke iz temeljem analize proširenja difrakcijskih linija*

Profil difrakcijske linije istraživanih uzorka je konvolucija instrumentalnog i fizikalnog (čistog difrakcijskog) profila. U slučaju difrakcije pomoću difraktometra za praškaste uzorke instrumentalni profil je rezultat konačnih dimenzija snopa rendgenskih zraka i njegove aksijalne divergencije, ravne površine uzorka, širine prijemne pukotine, moguće netočne podešenosti instrumenta i spektralne disperzije upotrijebljenog rendgenskog zračenja.<sup>42</sup>

Opaženi difrakcijski profil,  $h(\varepsilon)$ , polikristalnog materijala je konvolucija dvaju profila: instrumentalnog profila,  $g(\varepsilon)$ , i čistog difrakcijskog profila,  $f(\varepsilon)$ , koji nastaje zbog deformacije/defekata u kristalima i male veličine kristalita:

$$h(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(t)f(\varepsilon - t)dt$$

Opaženi, instrumentalni i čisti difrakcijski profil mogu se napisati u obliku<sup>43</sup>:

$$h(\varepsilon) = \sum_{t=-\varepsilon_M}^{+\varepsilon_M} H(t) \exp\left(-i\pi \frac{\varepsilon t}{\varepsilon_M}\right)$$

$$g(\varepsilon) = \sum_{t=-\varepsilon_M}^{+\varepsilon_M} G(t) \exp\left(-i\pi \frac{\varepsilon t}{\varepsilon_M}\right)$$

$$f(\varepsilon) = \sum_{t=-\varepsilon_M}^{+\varepsilon_M} F(t) \exp\left(-i\pi \frac{\varepsilon t}{\varepsilon_M}\right)$$

gdje je  $[-\varepsilon_M, \varepsilon_M]$  interval koji se uzima u razmatranje. Nužno je da je on dovoljno velik da u sebi sadržava “repove” profila, no, s druge strane, ne smije u sebi sadržavati doprinos susjednih profila.

Fourierovi koeficijenti mjerenih profila, opaženi i instrumentalni, dani su izrazima<sup>43</sup>:

$$\begin{aligned}
H_r(t) &= h(0) + \sum_{t=0}^{+\delta_M} [h(\varepsilon) + h(-\varepsilon)] \cos\left(\pi \frac{\varepsilon t}{\varepsilon_M}\right) \\
H_i(t) &= \sum_{t=0}^{+\delta_M} [h(\varepsilon) - h(-\varepsilon)] \sin\left(\pi \frac{\varepsilon t}{\varepsilon_M}\right) \\
G_r(t) &= g(0) + \sum_{t=0}^{+\delta_M} [g(\varepsilon) + g(-\varepsilon)] \cos\left(\pi \frac{\varepsilon t}{\varepsilon_M}\right) \\
G_i(t) &= \sum_{t=0}^{+\delta_M} [g(\varepsilon) - g(-\varepsilon)] \sin\left(\pi \frac{\varepsilon t}{\varepsilon_M}\right)
\end{aligned}$$

Sljedeći korak je sinteza čistog difrakcijskog profila. Fourierovi koeficijenti čistog difrakcijskog profila definirani su Fourierovim integralnim teoremom

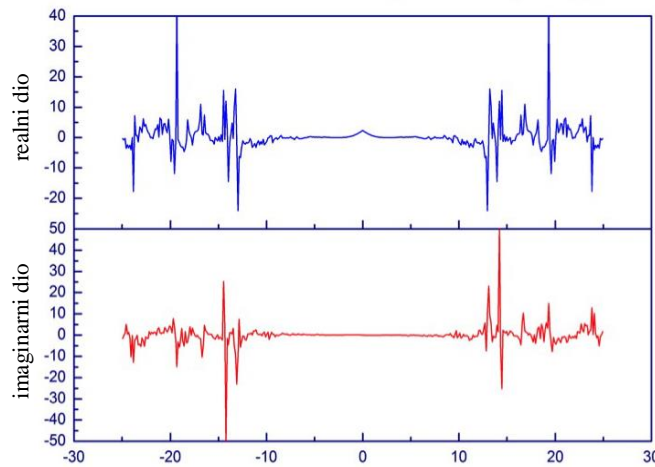
$$F(t) = \frac{H(t)}{G(t)}$$

odnosno

$$F_r(t) = \frac{H_r(t)G_r(t) + H_i(t)G_i(t)}{G_r^2(t) + G_i^2(t)}$$

$$F_i(t) = \frac{H_i(t)G_r(t) - H_r(t)G_i(t)}{G_r^2(t) + G_i^2(t)}$$

Slika 25. prikazuje Fourierove koeficijente (realne i imaginarne) čistog difrakcijskog profila. Na slici je vidljivo da Fourierovi koeficijenti monotono padaju s povećanjem rednog broja do određne vrijednosti (na slici 25 do ~ 10–og člana) nakon čega počinju neregularno oscilirati s velikim amplitudama. Taj dio je potrebno ukloniti iz buduće analize.



**Slika 25.** Fourierovi koeficijenti (realni i imaginarni) čistog difrakcijskog profila.

Warren–Averbachova<sup>44</sup> metoda za interpretaciju proširenja difrakcijskog profila koristi potpunu Fourierovu analizu profila dobivenu Stokesovom metodom<sup>45</sup>. Red koeficijenta  $t$  može se transformirati u red koeficijenta  $L$  pomoću relacije

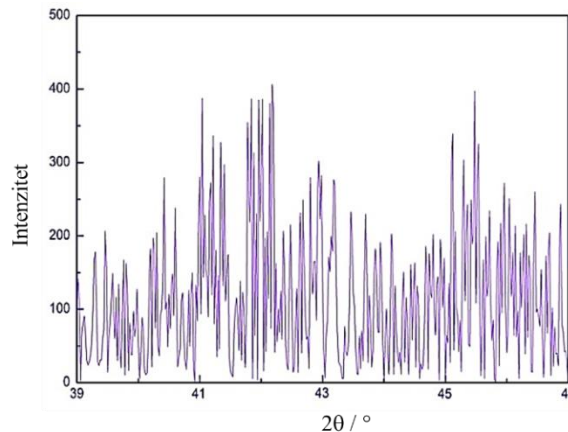
$$L = \frac{\lambda t}{4(\sin \theta_M - \sin \theta_0)}$$

Nakon što je to provedeno, početni nagib krivulje ovisnosti  $F_r(L)$  o  $L$ , tj. negativna prva derivacija krivulje u točki  $L = 0$  daje recipročnu vrijednost „efektivne veličine kristalita“,  $\langle L \rangle_{WA,eff}$ . Originala metoda Warren–Averbacha ne prepisuje cijelokupni iznos proširnja isključivo veličini kristalita već omogućuje razdvajanje ukupnog proširenja na doprinose veličine i naprezanja no zbog kompleksnosti tog postupka u program XBroad<sup>46</sup> uključena je „pojednostavnjena“ inačica spomenute metode.

Za razliku od Warren–Averbachove metode, koja koristi Fourierove koeficijete čistog difrakcijskog profila, Williamson–Hallove<sup>47</sup> metoda zahtijeva sintezu čistog difrakcijskog profila iz Fourierovih koeficijenata. Traženi, čisti, difrakcijski profil može se sintetizirati na sljedeći način:

$$f(r) = F_r(0) + 2 \sum_t \left[ F_r(t) \cos\left(\pi \frac{\varepsilon t}{\varepsilon_M}\right) + F_i(t) \sin\left(\pi \frac{\varepsilon t}{\varepsilon_M}\right) \right]$$

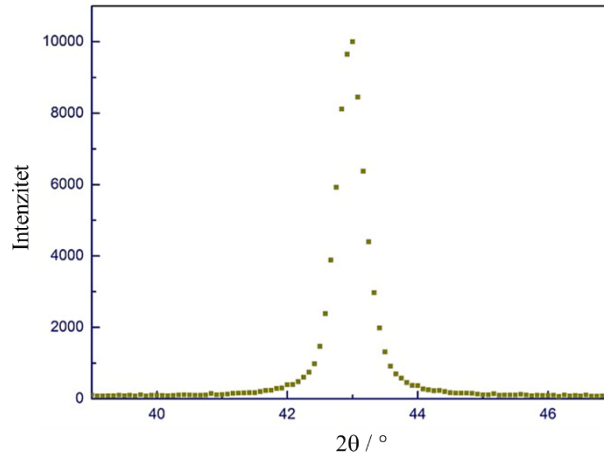
Na slici 26 je prikazan „čisti profil“ koji bi se dobio uporabom svih Fourierovih koeficijenata. Očito je da takav postupak nije dobar, jer daje besmislen rezultat.



**Slika 26.** Čisti difrakcijski profil dobiven sintezom svih Fourierovih koeficijenata sa slike 25.

Zbog toga je potrebno izdvojiti samo one Fourierove koeficijente maloga rednog broja koji monotono padaju kao što je prikazano na slici 27.





**Slika 27.** Čisti difrakcijski profil dobiven Fourierovim koeficijentima malog redog broja.

Nadalje, tako sintetiziran čisti difrakcijski profil konvolucija je profila koji dolazi od veličine kristalita,  $p(t)$ , i profila koji dolazi od deformacije,  $s(t)$ <sup>45</sup>:

$$f(\varepsilon) = \int p(t) \cdot s(\varepsilon - t) dt$$

Ukoliko s  $\beta_{pi}$  i  $\beta_{si}$  označimo integralne širine profila  $p$  i  $s$ , tada vrijedi<sup>47</sup>:

$$\beta_i = \frac{\beta_{pi}\beta_{si}}{\int p(\varepsilon)s(\varepsilon)d\varepsilon}$$

Integralna širina profila  $p$  dana je Scherrerovom formulom:

$$L_{hkl} = \frac{\lambda}{\beta_{pi} \cos \theta_0}$$

gdje je  $L_{hkl}$  volumno usrednjena veličina kristalita u smjeru okomitom na odgovarajući skup mrežnih ravnina ( $hkl$ ), a  $\theta_0$  kutni položaj profila.

S druge strane, integralna širina profila  $s$ , dana je Wilsonovom formulom<sup>46</sup>:

$$4e_{hkl} = \frac{\beta_{si}}{\tan \theta_0}$$

gdje  $e_{hkl}$  predstavlja gornju granicu deformacije kristalne rešetke  $(\Delta d/\bar{d})_{hkl}$ .

Sljedeći korak je konstrukcija pravca  $\left(\frac{\beta_i}{\tan \theta_0}\right)^2$  u ovisnosti o  $\left(\frac{\beta_i}{\tan \theta_0 \sin \theta_0}\right)$  za više difrakcijskih linija. Iz nagiba pravca,  $\frac{\lambda}{L_{hkl}}$ , i odsječka na osi  $y$ ,  $(4e_{hkl})^2$ , tada se očitavaju parametri veličine kristalita i deformacije. Potrebni koeficijenti računaju se metodom najmanjih kvadrata.

Analiza proširenja difrakcijskih linija može se provesti i tijekom Rietveldove metode. Veličina kristalita  $D_i$ , kada je profilna funkcija Pseudo-Voight, računa se prema izrazu:

$$D_i = \left[ \frac{180}{\pi} \right] \frac{\lambda}{(W_i - W_{std})^{0,5}}$$

gdje je:

$W_i$	parametar koji opisuje poluširinu difrakcijskih linija $i$ -te faze,
$W_{std}$	parametar koji opisuje poluširinu difrakcijskih linija standarda,
$\lambda$	valna duljina rendgenskog zračenja.

Naprezanje kristalne rešetke,  $e_i$ , računa se prema izrazu:

$$e_i = \frac{[(U_i - U_{std}) - (W_i - W_{std})]^{0,5}}{\frac{1}{100} \left[ \frac{180}{\pi} \right] 4(2 \ln 2)^{0,5}}$$

gdje su:

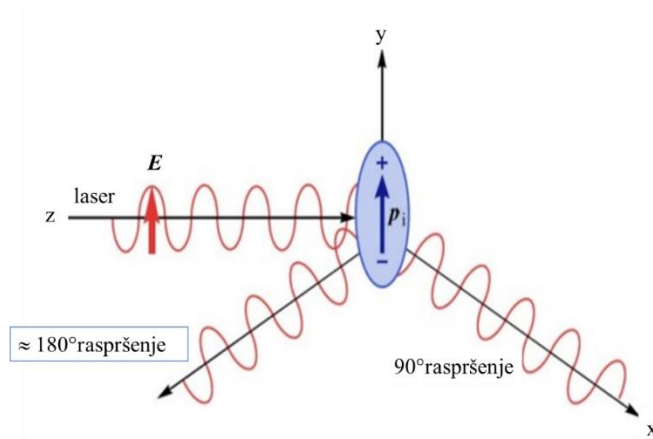
$W_i, U_i$	parametri koji opisuju poluširinu difrakcijskih linija $i$ -te faze,
$W_{std}, U_{std}$	parametri koji opisuju poluširinu difrakcijskih linija standarda.

Veličina kristalita dobivena Rietveldovom metodom<sup>48</sup>, u biti, predstavlja efektivnu veličinu kristalita i usporediva je s veličinom kristalita dobivenom iz Warren–Averbachove metode. Prilikom usporedbe rezultata svih metoda analize proširenja difrakcijskih linija treba voditi računa da Williamson–Hall daje volumno usrednjenu veličinu kristalita koja nije direktno usporediva s veličinama dobivenom Warren–Averbachovom i Rietveldovom metodom.

#### 2.4.2. Ramanova spektroskopija

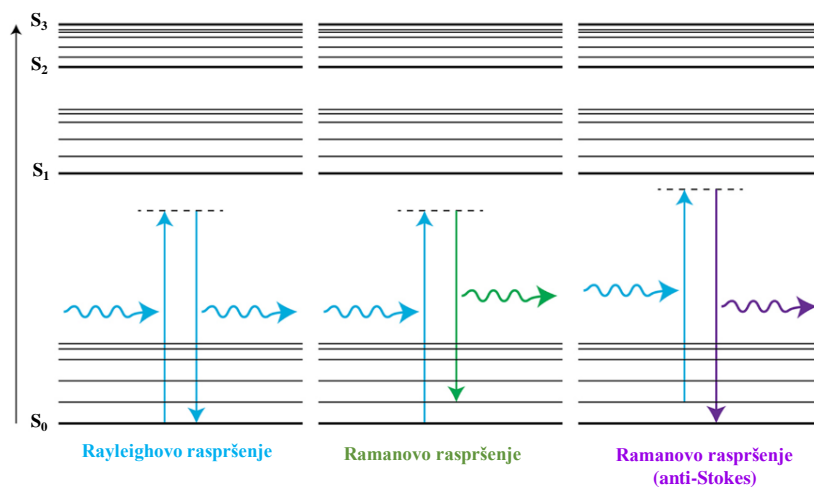
Ramanova spektroskopija se u fizici i kemiji koristi za proučavanje vibracijskih, rotacijskih i drugih niskoenergetskih sistemskih pobuđenja.<sup>49</sup> Metoda se temelji na neelastično raspršenju monokromatske svjetlosti, uobičajeno iz lasera i to u vidljivom ili ultraljubičastom spektralnom području. U fizici kondenzirane materije Ramanova spektroskopija se koristi za karakteriziranje materijala preko karakterističnih modova kolektivnih vibracija, za određivanje orijentacije kristala, za mjerenje temperature, za promatranje niskih frekvencija raznih pobuda poput tzv. plazmona, magnona, supravodljivih pobuđenja, itd. Ramanova spektroskopija primjenjuje neelastično raspršenje svjetla, Ramanovo raspršenje temelji se na promjeni polarizabilnosti kao anizotropnog svojstva koje ovisi o vrsti i obliku molekule. Za razliku od drugih vibracijskih i rotacijskih spektroskopskih metoda Ramanova spektroskopija koristi raspršenje pobudnog zračenja na uzorku a ne njegovu apsorpciju. Ramanovi spektrofotometri rabe izvor monokromatskog zračenja koje je usmjereno na uzorak. Zračenje, raspršeno pod nekim kutom (obično pod 90°) vodi se na monokromator, iz kojeg se propušta samo jedna valna duljina. S obzirom da raspršenje ovisi o promjeni polarizabilnosti molekula u vremenu

Ramanov spektar pokazuje samo one vibracije i rotacije molekula koje mijenjaju polarizabilnost molekule. Zato u Ramanovom i infracrvenom spektru, iste vrpce obično imaju različite intenzitete, a ponekad su u jednom od tih spektara potpuno nevidljive. Dakle, pobudno lasersko zračenje zbog interakcije s uzorkom može se raspršiti pod raznim kutovima, a to raspršenje mijenja polarizabilnost molekule što onda uzrokuje upravo pojavu karakterističnih vrpca u Ramanovom spektru (slika 28).



**Slika 28.** Raspršenje upadnog zračenja pri Ramanovoj spektroskopiji.

Po klasičnoj teoriji karakteristične vrpce nastaju kao namjerno stvorena smetnja u električnom polju molekule zbog koje dolazi do promjene polarizacije, a po kvantnomehaničkoj teoriji raspršenje uzrokuje prijelaze iz osnovnog ili bilo kojeg višeg vibracijskog stanja u tzv. virtualna stanja, koja nisu nužno i prava stacionirana stanja molekule, te konačno prijelaze iz pobuđenih stanja nazad u konačno vibracijsko stanje koje može biti isto, više ili niže, od početnog vibracijskog stanja.



**Slika 29.** Vibracijski prijelazi u Ramanovim spektrima

Kod Ramanovog neelastičnog raspršenja energija fotona prije i poslije raspršenja je različita tj. foton energiju ili prima ili predaje. Kada foton predaje energiju uzorku govori se o Stokesovom raspršenju dok kada ju prima govorimo o anti-Stokesovom raspršenju. Rayleighovo raspršenje predočuje se vrpcom velikog intenziteta jer ono upravo odgovara valnoj duljini upadnog zračenja, odnosno iste su frekvencije (slika 29). Stoga su u spektru Stokesove i anti-Stokesove vrpce puno manjeg intenziteta od Rayleighove vrpce.

Ramanova spektroskopija izuzetno je korisna i jako osjetljiva spektroskopska metoda koja temeljem položaja vibracijskih vrpce razlikuje oksidacijska stanja metalnih kationa i lokalnu koordinaciju promatranog kationa stoga je u ovoj doktorskoj disertaciji korištena kao komplementarna metoda rendgenskoj difrakciji u polikristalu prvenstveno za određivanje oksidacijskih stanja metalnih kationa u oktaedarskom i tetraedarskom okruženju unutar spinelne kristalne rešetke.

#### 2.4.3 Elektronska mikroskopija

U ovoj doktorskoj disertaciji korištene su metode transmisijske elektronske mikroskopije (*engl.* transmission electron microscopy, TEM) i pretražne elektronske mikroskopije (*engl.* scanning electron microscopy, SEM).<sup>50,51</sup> Iako transmisijski elektronski mikroskop i pretražni elektronski mikroskop koriste elektronski snop za snimanje uzoraka i stvaranje slike, rabe različite mehanizme jer transmisijski elektronski mikroskop oblikuje sliku pomoću elektrona koji prolaze kroz uzoraka a pretražni elektronski mikroskop oblikuje sliku pomoću elektrona koji se odbiju od površine uzorka. I transmisijski elektronski mikroskop i pretražni elektronski mikroskop rade u visokom vakuumu i elektronski snop se usmjerava pomoću magnetskih leća, no kod pretražnog elektronskog mikroskopa razlučivanje i dubina prodiranja ovisi o naponu, materijalu te presjeku snopa na mjestu dodira s uzorkom. Kad elektroni dođu na površinu uzoraka oni se vraćaju kao primarno raspršeni elektroni unatrag ili kao sekundarno raspršeni elektroni (niske energije  $< 50$  eV, najlakše se detektiraju jer su mnogobrojni). Snop pretražuje površinu i dobiveni podatci pretvaraju se u vidljivu rastersku sliku iz koje se radi analiza reljefne površine (topografija). Primarno raspršeni elektroni koji mogu pobuditi karakteristično rendgensko zračenje koriste se za kemijsku analizu uzorka. Udarni presjek koji ovisi o meti, za atome uzorka različitog rednog broja daje različite kontraste i na taj način omogućuje također i kemijsku analizu. Kod transmisijskog elektronskog mikroskopa slika se dobiva tako što elektronski snop prođe kroz vrlo tanak uzorak i niz elektromagnetskih leća koje onda u konačnici daju sliku na fluorescentnom zaslonu dok se

dobivena informacija koristi za proučavanje strukture i mikrostrukture uzorka. Ispitivanja putem elektronske mikroskopije a posebice elektronske mikroskopije visokog razlučivanja vrlo su značajna i imaju široku primjenu u znanstvenom istraživanju jer se pomoć njih postiže razlučivost na razini atoma što omogućava istraživanja nanostrukture uzoraka.<sup>52</sup> U transmisivskoj elektronskoj mikroskopiji koriste se transmitirani elektroni za dobivanje realne slike uzorka, difraktirani elektroni za dobivanje difrakcijskih slika s odabrane površine te emitirano rendgensko zračenje za kemijsku analizu čime se dobivaju informacije o topografiji, morfologiji, sastavu uzorka te kristalografski podatci odnosno informacije o rasporedu atoma u ispitivanom uzorku. Najvažnija karakteristika transmisivskog elektronskog mikroskopa je upravo opažanje slike u realnom prostoru pri povećanju od  $10^6$  puta kao i slike u recipročnom prostoru s jednog te istog tankog sloja uzorka.

Elektronski top kojeg sačinjavaju katoda (volframovska ili  $\text{LaB}_6$  nit), Wehneltov cilindar i anoda, služi kao izvor elektronskog snopa. Zbog velike razlike u potencijalu između anode i katode elektroni se ubrzavaju i takav elektronski snop usmjerava se prema uzorku pomoću kondenzorske leće, potom prolazi kroz uzorak pri čemu se elektroni raspršuju na atomima uzorka razmjerno njegovoj gustoći i debljini a neraspršeni elektroni stvaraju elektronsku sliku samog uzorka koja se uvećava pomoću objektivnih leća, međuleća i projektorske leće te konačna slika nastaje na florescentnom zaslonu.

Pri radu elektronskog mikroskopa postoji niz interakcija između visokoenergetskih elektrona i dijelova mikroskopa te interakcija između elektrona i uzorka odnosno elektrona i atoma. U tom slučaju dolazi do elastičnog ili Rutherfordovog raspršenja koje daje glavni doprinos difrakcijskoj slici, i neelastično raspršenje tj. svi ostali procesi pri kojima upadni elektron gubi zamjetan iznos energije a prenosi se na elektrone i atome uzorka.

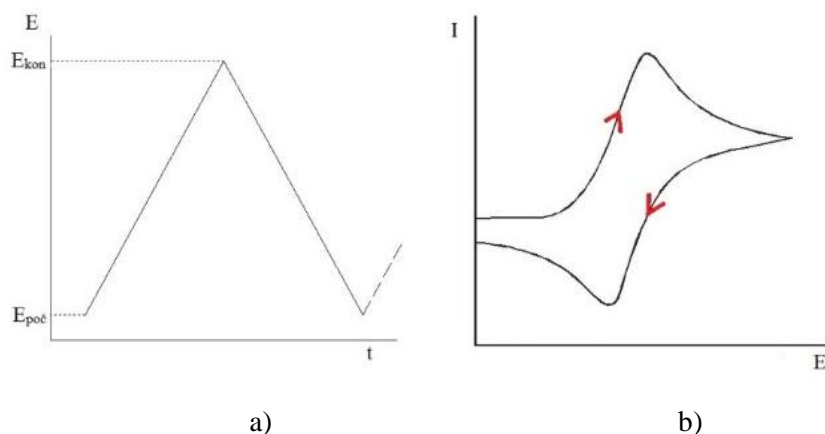
Difrakcija nastaje zbog valne prirode elektrona i ona se promatra u kinematičkoj i dinamičkoj aproksimaciji, a bazira se na Huygens–Fresnelovu principu s tipičnim slučajevima Fresnelove i Fraunhoferove difrakcije. HRTEM slika sadrži efekte utjecaja uzorka i utjecaja optičkog sistema a opisuje se valnom i transfer funkcijom. U opisu takvih slika ovisno o vrsti i debljini uzoraka koristi se aproksimacija objekta slabe faze (tanki uzorak), metoda Blochovih valova (kristalan uzorak) te metoda višestrukih slojeva (deblji uzorak). Sam proces dobivanja slike je proces Fourierove analize i sinteze a opisuje ga funkcija prijenosa kontrasta (*engl.* contrast transfer function) i odgovarajuća funkcija prigušenja.

Pri formiranju slike u transmisivskom elektronskom mikroskopu postoje dva važna mehanizma koji stvaraju kontrast slike o kojoj ovisi kvaliteta slika, to je difrakcijski ili ogibni

te fazni kontrast. Prema Abbeovoj toriji difraktirani elektroni s površine uzroka zaustavljaju se objektivnom dijafragmom i kao takvi ne pridonose stvaranju slike već samo neki difraktirani snopovi, a kontrast slike se dobiva promjenom apsorpcijskog koeficijenta od jednog do drugog dijela uzorka pri čemu se mogu vidjeti i snimiti slike svijetlog (BF) i tamnog polja (DF) koje imaju inverzni kontrast a povezane su s difrakcijskom slikom istog područja promatranog uzroka. Korelacijom difrakcijske i elektronske slike dobiva se kvantitativna informacija o mikrostrukturi uzorka gdje se prepoznaje simetrija i smjerovi, odnosno kristalna struktura, a i oslikava detalje veće od 1 nm. Fazni kontrast proizlazi iz interferencije u objektivnoj aperturi pojedinih difraktiranih snopova koji napuštaju uzorak i stvaraju sliku pri čemu je razlika prisutnih faza takva da se prenosi u razliku intenziteta na slici. Upravo na tom principu temelje se slike visokog razlučivanja gdje je razlučivanje na razini atoma. Iz slika svijetlog i tamnog polja te slika visokog razlučivanja može se doći i do statističkog podatka o veličini promatranih nanočestica i/ili zrna i to na najpouzdaniji mogući način fizičkim premjeravanjem čestica snimljenih na ploči ili na predočniku. Premjerava se što veći broj vidljivih čestica uvijek u jednom smjeru i iz njih se dobiva srednja vrijednost čestica u uzorku te njihova lognormalna raspodjela pomoću programa Statistica.

#### 2.4.4. Elektrokemijska mjerenja

Ciklička voltametrija je vrsta elektroanalitičkih metoda, u kojoj je signal pobude linearna promjena potencijala radne elektrode s vremenom, a signal odziva struja, mjerena kao funkcija narinutog potencijala (slika 30).<sup>53</sup>

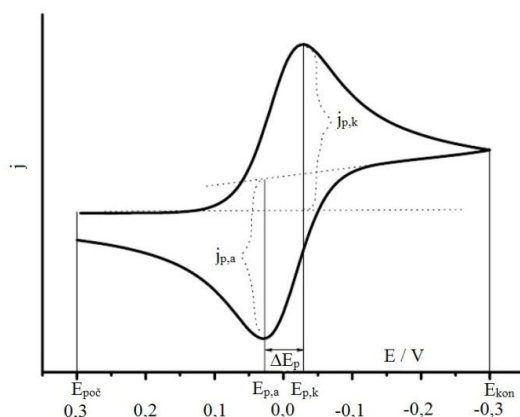


**Slika 30.** Signal a) pobude i b) odziva u cikličkoj voltametriji.

Mjerenje se odvija u rasponu od početnog potencijala,  $E_{poc}$ , kod kojeg se ne odvija reakcija izmjene naboja, do proizvoljno odabranog konačnog potencijala,  $E_{kon}$ , i natrag do



$E_{poč}$ . Ako se ovakav signal pobude prikaže na vremenskoj skali, dobit ćemo trokutasti oblik krivulje, a rezultat takve linearne trokutaste pobude je elektrokemijska reakcija na elektrodi, koja se registrira kao krivulja ovisnosti potencijala o struji, tj. ciklički voltamogram, krivulja oblika zatvorenog ciklusa. Ciklička voltametrija koristi se za dobivanje korisnih informacija o termodinamici i kinetici reakcija prijelaza naboja, kao i mehanizmu i kinetici svih pratećih kemijskih reakcija do kojih dolazi nakon ili prije prijelaza naboja na elektrodi. Obzirom na mogućnost promjenjivosti brzine promjene potencijala u širokom opsegu, ovom je tehnikom moguće ispitivati i spore, ali i vrlo brze elektrodne reakcije. Signal odziva cikličke voltametrije ima karakterističan oblik s katodnim i anodnim vrhom, a prikazuje se cikličkim voltamogramom. U slučaju jednostavne reverzibilne reakcije  $O + e^- \rightleftharpoons R$  nekog redoks para, bez pratećih kemijskih reakcija, dobijemo najjednostavniji ciklički voltamogram (slika 31).



**Slika 31.** Reverzibilni ciklički voltamogram redoks para  $O/R$  ( $E^0 = 0$  V).

Karakteristične veličine cikličkog voltamograma su potencijali katodnog i anodnog strujnog vrha,  $(E_p)_k$  i  $(E_p)_a$ , visine katodnog i anodnog strujnog vrha,  $(j_p)_k$  i  $(j_p)_a$ , te razlika potencijala strujnih vrhova  $\Delta E_p$ . Nijedna od ovih veličina, za reverzibilni proces, ne ovisi o brzini promjene potencijala. Osim osnovnih stupnjeva najjednostavnije elektrodne reakcije, difuzije reaktanata do elektrode i prijenosa naboja na površini elektrode, ovisno o uvjetima odvijanja reakcije, moguće je primijetiti i dodatne stupnjeve u elektrokemijskoj reakciji, koji utječu na oblik  $I-E$  krivulje.

- adsorpcija reaktanata ili produkata na površini elektrode
- kemijska reakcija koja slijedi ili prethodi prijenosu naboja
- nastajanje nove faze na površini elektrode.

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3. 1. Materijali

#### 3.1.1. Priprava uzoraka $\text{CoMn}_2\text{O}_4$

Uzorci  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  priređeni su precipitacijskom metodom pri sobnoj temperaturi iz otopina  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kao početnih prekursora. Za taloženje korištena je otopina NaOH. Metalni acetati u omjeru 1:2 (0,626 g  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i 1,238 g  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) otopljeni su u destiliranoj vodi (40 ml). Vodenoj otopini metalnih acetata polagano je dokapavano 150 ml 0,25 M NaOH pri sobnoj temperaturi uz konstantno miješanje na magnetskoj mješalici. Nakon 45 min iz dobivene otopine izdvojen je talog višestrukim centrifugiranjem i ispiranjem destiliranom vodom sve dok se ne postigne pH vrijednost 7. Dobiveni talog sušen je 12 sati na 80 °C.

Sinteza je ponovljena još dva puta s istim odvagama polaznih materijala, ali je za taloženje korištena otopina NaOH veće koncentracije (0,4 M i 0,8 M), Dobiveni talog sušen je 24 sata pri 100 °C.

Uzorak koji je dobiven pomoću NaOH koncentracije 0,8 M (CM25) bio je dodatno podvrgnut termičkoj obradi na različitim temperaturama: 300 °C (CM300), 400 °C (CM400) i 500 °C (CM500).

#### 3.1.2. Priprava uzoraka $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$

Uzorci  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  priređeni su precipitacijskom metodom pri sobnoj temperaturi iz  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kao početnih prekursora. Za taloženje korištena je otopina NaOH. Metalni acetati u omjeru 1:2 (0,549 g  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  i 1,238 g  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) otopljeni su u destiliranoj vodi (40 ml) a precipitacija je obavljena pomoću 0,8 M otopine natrijevog hidroksida, NaOH. Otopini metalnih acetata dodano je kap po kap 150 ml 0,8 M otopine NaOH na sobnoj temperaturi uz konstantno miješanje na magnetskoj mješalici. Nakon 2 sata iz dobivene otopine izdvojen je talog višestrukim centrifugiranjem i ispiranjem destiliranom vodom sve dok se nije postigla pH vrijednost 7 priređenog uzoraka. Dobiveni talog sušen je 24 sata na 100 °C (ZM25).

Uzorak ZM25 bio je dodatno podvrgnut termičkoj obradi na različitim temperaturama: 300 °C (ZM300), 400°C (ZM400) i 500 °C (ZM500).

### 3.1.3. Priprava uzoraka $\text{NiMn}_2\text{O}_4$

Uzorci  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  priređeni su precipitacijskom metodom na sobnoj temperaturi iz  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kao početnih prekursora. Metalni acetati u omjeru 1:2 (0,625 g  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i 1,238 g  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) otopljeni su u destiliranoj vodi (40 ml) a precipitacija je obavljena pomoću 0,25 M otopine natrijevog hidroksida, NaOH. Otopini metalnih acetata dodano je kap po kap 150 ml 0,25 M otopine NaOH na sobnoj temperaturi uz konstantno miješanje na magnetskoj mješalici. Nakon 2 sata iz dobivene otopine izdvojen je talog višestrukim centrifugiranjem i ispiranjem destiliranom vodom sve dok se nije postigla pH vrijednost 7. Dobiveni talog sušen je 24 sata na 100 °C.

Sinteza je ponovljena još dva puta, s istim količinama polaznih materijala, ali za taloženje korištena je otopine NaOH veće koncentracije (0,4 M i 0,8 M).

Uzorak koji je dobiven pomoću NaOH koncentracije 0,8 M (NM25) bio je dodatno podvrgnut termičkoj obradi na različitim temperaturama: 300 °C (NM300), 400 °C (NM400) i 500 °C (NM500).

### 3.1.4. Priprava uzoraka $\text{CdMn}_2\text{O}_4$

Uzorci  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  priređeni su precipitacijskom metodom na sobnoj temperaturi iz  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kao početnih prekursora. Metalni acetati u omjeru 1:2 (0,756 g  $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i 1,238 g  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) otopljeni su u destiliranoj vodi (40 ml) a precipitacija je obavljena pomoću vodene otopine natrijevog hidroksida, NaOH. Otopini metalnih acetata dodano je kap po kap 150 ml 0,8 M otopine NaOH na sobnoj temperaturi uz konstantno miješanje na magnetskoj mješalici. Nakon 2 sata iz dobivene otopine izdvojen je talog višestrukim centrifugiranjem i ispiranjem destiliranom vodom sve dok se nije postigla pH vrijednost 7. Dobiveni talog sušen je 24 sata na 100 °C (CUM25).

Uzorak CDM25 bio je dodatno podvrgnut termičkoj obradi na različitim temperaturama: 300 °C (CDM300), 400 °C (CDM400) i 500 °C (CDM500).

### 3.1.5. Priprava uzoraka $\text{CuMn}_2\text{O}_4$

Uzorci  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  priređeni su precipitacijskom metodom na sobnoj temperaturi iz  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kao početnih prekursora pomoću otopine NaOH. Metalni acetati u omjeru 1:2 (0,501 g  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i 1,238 g  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) otopljeni su u destiliranoj vodi (40 ml) a precipitacija je obavljena pomoću vodene otopine natrijevog hidroksida, NaOH. Otopini metalnih acetata dodano je kap po kap 150 ml 0,25 M otopine

NaOH na sobnoj temperaturi uz konstantno miješanje na magnetskoj mješalici. Nakon 2 sata iz dobivene otopine izdvojen je talog višestrukim centrifugiranjem i ispiranjem destiliranom vodom sve dok se nije postigla pH vrijednost 7. Dobiveni talog sušen je 24 sata na 100 °C.

Sinteza je ponovljena još dva puta, s istim količinama polaznih materijala, ali za taloženje korištena je otopine NaOH veće koncentracije (0,4 M i 0,8 M).

Uzorak koji je dobiven pomoću NaOH koncentracije 0,8 M (CUM25) bio je dodatno podvrgnut termičkoj obradi na različitim temperaturama: 300 °C (CUM300), 400 °C (CUM400) i 500 °C (CUM500).

Ideja za metode korištene u ovoj doktorskoj disertaciji preuzeta je iz rada X. Liua i suradnika objavljenog 2014. u *RCS Adv.*<sup>54</sup>

## 3. 2. Metode

### 3.2.1. Rendgenska difrakcija u polikristalu

Strukturne značajke serije priređenih uzoraka  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ , proučavane su i okarakterizirane pomoću rendgenske difrakcije u prahu pri sobnoj temperaturi korištenjem difraktometra Philips MPD 1880 s monokromatskim  $\text{CuK}_\alpha$  zračenjem. Svi uzorci snimljeni su rasponu kuta  $2\theta$  10–100° (alternativno 10–70) s korakom 0,02° s fiksnim vremenom mjerenja 10 s po koraku, u svrhu utočnjavanja strukture Rietveldovom metodom te za analizu proširenja difrakcijskih linija. Kako bi se odredili parametri jedinične rešetke uzorci su pomiješani s 10 % silicija (Koch–Light Lab doo. 99,999 % čistoće) kao unutarnjeg standarda.

Određivanje parametara jedinične rešetke provedeno je LeBailovom metodom dekompozicije cijele difrakcijske slike (program EXPO)<sup>55</sup> pomoću pseudo–Voigtove profilne funkcije i polinomne funkcije za opisivanje pozadinskog šuma.

Strukturno utočnjavanje provedeno je Rietveldovom metodom pomoću programa X'Pert Highscore Plus<sup>48</sup>, također korištenjem pseudo–Voigtove profilne funkcije i polinomne funkcije za opisivanje pozadinskog šuma. Pri utočnjavanju pretpostavljen je model izotropnih vibracija za sve atome, a istodobno su utočnjavani globalni parametri (pozadinski šum, pomak skale), faktor skale, parametri profila difrakcijskih maksimuma (poluširina:  $U$ ,  $V$ ,  $W$ ; asimetrija i brzina opadanja intenziteta). Zaposjednuće kristalografskog položaju (u slučaju kada se na njemu nalaze dva kationa) ograničeno je na 1. Promjena izotropnih temperaturnih paramtera za katione koji dijele isto kristalografsko mjesto ograničena je na istodobnu promjenu.

Informacije o veličini kristalita i deformaciji kristalne rešetke priređenih uzoraka dobivene su analizom proširenja difrakcijskih linija pomoću tri različite metode: Warren–Averbach metodom i Williamson–Hallovom metodom u programu Xbroad<sup>46</sup> te Rietvledovom metodom.

### 3.2.2. Ramanova spektroskopija

Uzorci koji su uspješno priređeni kao jednofazni (uzorci  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$ ) dodatno su ispitivani Ramanovom spektroskopijom<sup>49</sup>, metodom izuzetno osjetljivom na oksidacijska stanja i koordinaciju svakog promatranog metalnog kationa. Ramanovi spektri prikupljeni su na SENTERRA disperzivnom Ramanovom mikroskopu Bruker Optics–a s objektivom Olympus MPlan N 100x (FN 22 i NA 0,9) i Nd: YAG laserom ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $P = 0,2 \text{ mW}$ ) (MOLE). Uzorci su priređeni u obliku pastile te snimani u području  $150\text{--}750 \text{ cm}^{-1}$ . Uzorci  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  iako priređeni kao čiste faze nisu ispitivani Ramanovom spektroskopijom s obzirom da je XRPD pokazano da ne dolazi do temperaturno induciranih strukturnih promjena.

### 3.2.3 Elektronska mikroskopija

Morfologija i mikrostruktura uzoraka  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  istraživana je pretražnim elektronskim mikroskopom JEOL JMS–7001F tijekom punjenja/pražnjenja, te transmisijskim elektronskim mikroskopom FEI Tecnai G2 20 S–TWIN opremljenog i energijski razlučivim rendgenskim analizatorom. Uzorci za ispitivanje na SEM–u i TEM–u pripremljeni su metodom raspršenja u etanolu pomoću ultrazvučne kade. Prije korištenja SEM-a raspršene čestice prenesene su na aluminijski nosač promjera 1 cm, preko kojeg je zalijepljena dvostruka ljepljiva grafitna traka, a u slučaju TEM–a prenesene su na bakrenu mrežicu promjera 3 mm obloženu amorfnim filmom ugljika. Na dobivenim SEM– i TEM–slikama premjerena je veličina čestica a raspodjela je izračunata i grafički prikazana pomoću programa STATISTICA.

### 3.2.4. Elektrokemijska mjerenja

Elektrokemijska mjerenja odnosno promjene specifičnog kapaciteta elektroda načinjenih od uzoraka  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  provedena su na BioLogic VMP3 elektrokemijskoj radnoj stanici. Za mjerenje je korištena matična ploča CR2032 s elektrodnim brojačem od litija (promjera 15,6 mm i debljine 0,25 mm). Nakon premazivanja i sušenja elektrode su izrezane na diskove promjera 14 mm. Baterije su složene u struji argona

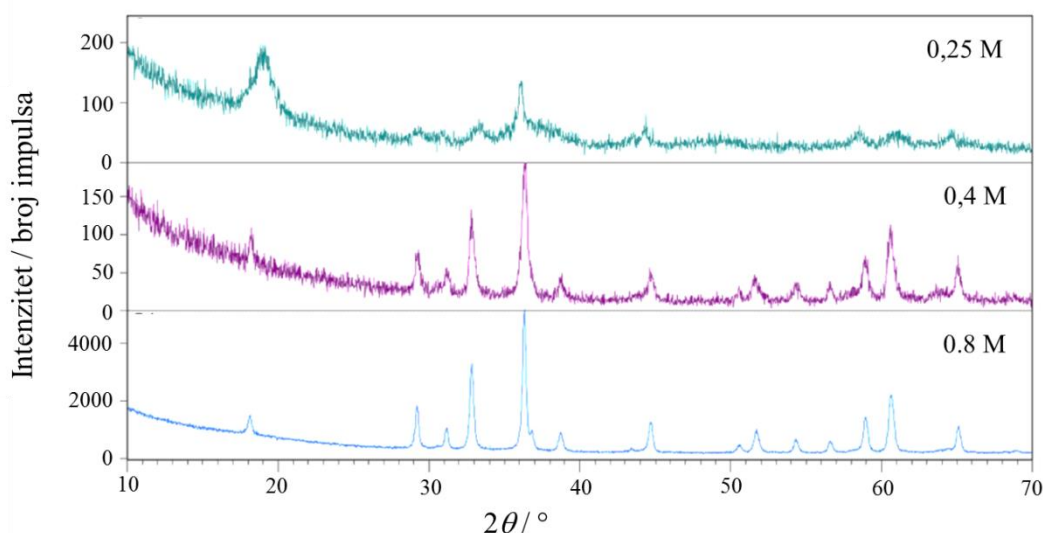
(Ar). Kao elektrolit korištena je 1 M otopina  $\text{LiPF}_6$ , s dodatkom 1:1:1 smjese etilen–karbonata, dimetil–karbonata i dietil–karbonata. Mjerenja cikličke voltametrije provedena su u koraku 0,1 mV/s u rasponu 0,005–3,0 V. Galvanostatično punjenje/pražnjenje ispitano je pomoću testnog sustava Neware BTS3000 pri različitim gustoćama struje u rasponu  $100 \text{ mA g}^{-1}$  –  $1 \text{ A g}^{-1}$ , te napona između 3,0 i 0,005 V. Mjerenja impedacijskom spektroskopijom provedena su na radnoj stanici BioLogic VMP3 koristeći izmjenični napon 5 mV u frekvencijskom rasponu 0,01–100 kHz.



## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4. 1. Strukturne značajke $\text{CoMn}_2\text{O}_4$

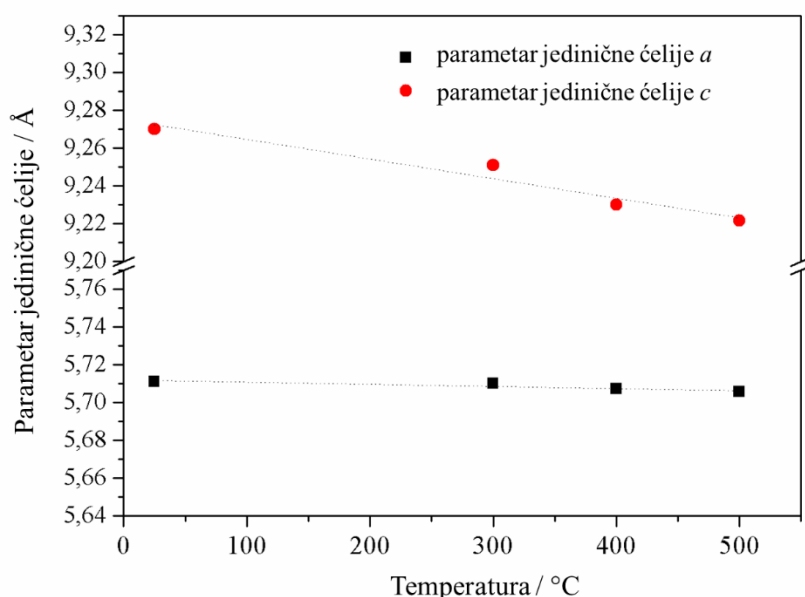
Svi ispitivani uzorci iz serije  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ , CM25, CM300, CM400 i CM500 imaju spinelnu kristalnu strukturu, u tetragonskom kristalnom sustavu, u prostornoj grupi  $I4_1/amd$ . Tijekom određivanja najpovoljnijih uvjeta pripreve želejnih oksida uočena je značajna razlika u kristalnosti priređenih uzoraka. Na slici 32 prikazane su difrakcijske slike materijala dobivenih precipitacijskom metodom uz korištenje otopine NaOH različitih koncentracija: 0,25 M, 0,4 M i 0,8 M. Pomoću rendgenske difrakcije u polikristalu opažena je izuzetno naglašena kristalnost  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  materijala kada je za precipitaciju korištena otopina NaOH veće koncentracije.



**Slika 32.** Utjecaj koncentracije otopine NaOH na kristalnost  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ .

Liu i suradnici<sup>54</sup> priredili su  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  istom sintetskom metodom. I oni su pronašli da se kristalnost  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  povećava s povećanjem koncentracije otopine NaOH (0,15 M, 0,20 M, 0,25 M, 0,30 M), no zanimljivo, oni su uočili da povećanje koncentracije otopine NaOH iznad 0,25 M dovodi do kristalizacije dodatne, neželjene, kristalne faze. Naspram toga, u uzorcima priređenim u sklopu ovog rada, pažljivom modifikacijom originalne metode, nisu uočene nikakve dodatne neželjene faze što se vidi na predloženim difrakcijskim slikama (slika 32) a što je dodatno potvrđeno i Ramanovom spektroskopijom. Uzorak dobiven bez dodatne termičke obrade, tj. dobiven samo precipitacijom pomoću otopine NaOH 0,8 M i sušenjem tijekom 24 h pri temperaturi 100 °C u daljem tekstu biti će označen kao CM25. Kao što je objašnjeno u eksperimentalnom dijelu rada, uzorak CM25 dodatno je termički obrađen pri temperaturama 300 (CM300), 400 (CM400) i 500 °C (CM500). U svrhu praćenja finih strukturnih promjena

kristalne rešetke  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  uzrokovanih različitim temperaturama termičke obrade na priređenim uzorcima CM25, CM300, CM400 i CM500 provedena je strukturna analiza metodom dekompozicije cijele difrakcijske slike i Rietveldovim utočnjavanjem podataka rendgenske difrakcije u polikristalu prikupljenih pri sobnoj temperaturi. U ovom radu naglasak je dan je praćenje promjena parametara jedinične ćelije i promjena međuatomskih udaljenosti kao pouzdanijih pokazateljima promjena u kationskoj distribuciji u odnosu na kvantizaciju kationske distribucije dobivenu utočnjavanjem faktora zaposjednuća kristalografskih položaja  $4a$  i  $8b$ . Promjene parametara jedinične ćelije  $a$  i  $c$  dobivene su programom EXPO i prikazane su na slici 33. U tablici 2 dane su vrijednosti parametra jedinične ćelije  $a$  i  $c$  za uzorke CM25–CM500.



**Slika 33.** Promjene parametara jedinične ćelije  $a$  i  $c$  uzoraka CM25, CM300, CM400 i CM500 kao funkcija temperature termičke obrade.

**Tablica 2.** Parametri jedinične ćelije  $a$  i  $c$  za uzorke CM25–CM500.

Uzorak	Parametar $a$ / Å	Parametar $c$ / Å
CM25	5,7111(4)	9,2701(4)
CM300	5,7100(4)	9,2511(4)
CM400	5,7073(5)	9,2301(3)
CM500	5,7056(4)	9,2216(6)

Kao što je prikazano na slici 33 došlo je do smanjenja vrijednosti oba parametra no promjene u smjeru osi  $c$  su puno izraženije. Temeljem veličina kristalnih ionskih radijusa, opaženo smanjenje parametara jedinične ćelije proturječno je jednostavnom modelu spinelne zamjene koja bi pretpostavljala zamjenu kationa  $\text{Co}^{2+}$  s kationima  $\text{Mn}^{3+}$  na tetraedarskim mjestima i

obrnuto, zamjenu kationa  $\text{Mn}^{3+}$  s kationima  $\text{Co}^{2+}$  na oktaedarskim mjestima. Kristalni ionski radijusi za katione Co i Mn u tetraedarskoj i oktaedarskoj koordinaciji dani su u tablici 3.

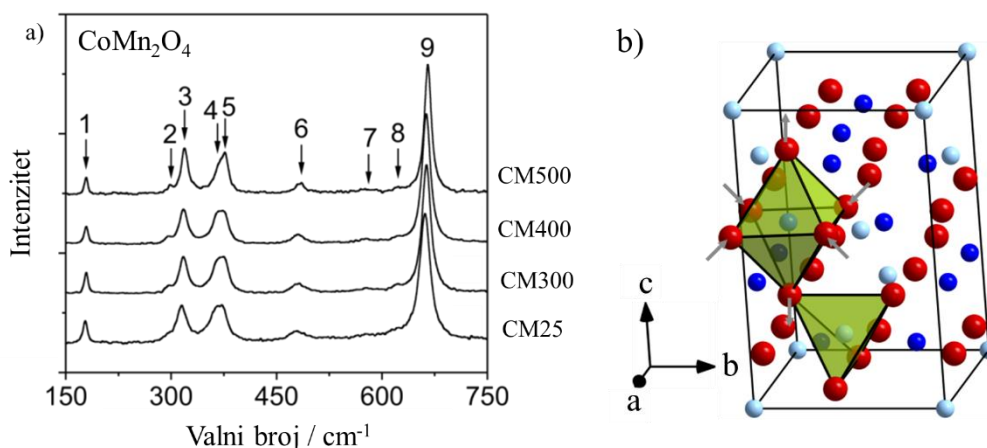
**Tablica 3.** Kristalni ionski radijusi kationa Co i Mn u tetraedarskoj i oktaedarskoj koordinaciji.

Koordinacija	Kristalni ionski radijus / Å		
	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Mn}^{3+}$	$\text{Mn}^{2+}$
IV	0,72	-	0,8
VI	0,885	0,785	0,97

Uzimajući u obzir kristalne ionske radijuse pojedinih kationa, supstitucija manjeg kationa  $\text{Mn}^{3+}$  s većim kationom  $\text{Co}^{2+}$  na oktaedarskim mjestima uzrokovalo bi produljenje oktaedarskih veza tj. vidljivog povećanja parametara jedinične ćelije budući da su oktaedarske veze paralelne kristalografskim osima i samim tim utječu najviše na parametre jedinične ćelije. Na osnovi rezultata dobivenih preciznim određivanjem parametara jedinične ćelije zaključeno je da se strukturno utočnjavanje ne bi trebalo izvoditi prema tipičnom izrazu za spinelnu strukturu sa stupnjem inverzije  $\text{tetra}[\text{Co}^{2+}_{1-x}\text{Mn}^{3+}_x]\text{okta}[\text{Co}^{2+}_x\text{Mn}^{3+}_{2-x}]\text{O}_4$  već da je potrebno uspostaviti novi i pogodniji strukturni model uzimajući u obzir, pored same raspodjele kationa, i raspodjelu njihovih oksidacijskih stanja. Za tu svrhu korištena je Ramanova spektroskopija, metoda izuzetno osjetljiva na oksidacijsko stanje i koordinaciju svakog promatranog metalnog kationa. Posebno treba naglasiti da iako Rietveldovo utočnjavanje na podacima rendgenske difrakcije u polikristalnom materijalu općenito nije osjetljivo na oksidacijska stanja kationa koji se koriste u početnom strukturnom modelu (zbog malih razlika između faktora raspršenja rendgenskih zraka za isti kation u različitim oksidacijskim stanjima), ipak samo će model s ispravnom raspodjelom oksidacijskih stanja ponuditi smisleno tumačenje uočenih promjena u parametrima jedinične ćelije i promjenama u duljinama veza.

Kao što je spomenuto ranije, vibracijska spektroskopija puno je osjetljivija metoda za utvrđivanje manjih količina mogućih dodatnih faza prisutnih u uzorku te za praćenje finih promjena u koordinacijskom okruženju pojedinih metalnih kationa. Ramanova spektroskopija visoke razlučivosti provedena je na seriji priređenih uzorka  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ . Na slici 34 prikazani su nepolarizirani Ramanovi spektri u frekvencijskom području  $150\text{--}750\text{ cm}^{-1}$  za uzorke CM25, CM300, CM400 i CM500 snimljeni pri sobnoj temperaturi. Prema teoriji grupa, tetragonski  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  prostorne grupe  $I4_1/amd$  ( $D_{4h}^{19}$ ) trebao bi pokazivati deset Ramanovih vrpca:  $T(B_{1g} + E_g)$ ,  $L(E_g)$ ,  $\nu_1(A_{1g})$ ,  $\nu_2(A_{1g} + B_{2g})$ ,  $\nu_3(B_{1g} + E_g)$ ,  $\nu_4(B_{1g} + E_g)$ .<sup>55,56</sup> Prema našim saznanjima, u literaturi ne postoji simetrijska analiza modova optičkih fotona za strukturu  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ . Taj

izazovan zadatak određivanja optičkih modova izvodi se najčešće pomoću polarizirane Ramanove spektroskopije na monokristalu.



**Slika 34.** (a) Ramanovi spektri za uzorke CM25–CM500. Intenziteti su normirani na najintenzivniju Ramanovu vrpcu ( $\sim 660 \text{ cm}^{-1}$ ); (b) Jedinična rešetka  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  gledano uzduž kristalografskog smjera [412]. Atomi Co zauzimaju tetraedarska  $4a$  Wyckoffa mjesta i prikazana su svijetlo plavom bojom, atom Mn zauzimaju oktaedarska  $8d$  Wyckoffa mjesta i prikazana su plavom bojom, atomi kisika nalaze se na  $16h$  Wyckoffovim mjestima i prikazani su crvenom bojom. Različite koordinacije kationa na položajima A i B istaknute su obojanim poliedrom.

Iz spektara prikazanih na slici 34 i numeričkih podataka prikazanih u tablici 4 primjećuje se kako ispitivani uzorci pokazuju devet Ramanovih vrpca u frekvencijskom rasponu od  $150$  do  $750 \text{ cm}^{-1}$ . Nasuprot tome, feritne spinelne strukture tipa  $\text{AFe}_2\text{O}_4$  ( $A = \text{dvovalentni metal}$ ) u prostornoj grupi  $Fd\bar{3}m$  ( $O_h^7$ ) imaju samo pet Ramanovih aktivnih modova predstavljenih kao  $T(F_{2g})$ ,  $\nu_1(A_{1g})$ ,  $\nu_2(E_g)$ ,  $\nu_3(F_{2g})$ ,  $\nu_4(F_{2g})$ .<sup>57</sup> Općenito, tetragonski  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  pokazuje blagu distorziju  $\text{MnO}_6$  oktaedra zbog Jahn–Tellerovog efekta koji rezultira produljenjem aksijalnih Mn–O veza i smanjenju ekvatorijalnih Mn–O veza kao što je prikazano na slici 34. Deformacije oktaedra koje uzrokuje smanjenje simetrije od  $Fd\bar{3}m$  do  $I4_1/amd$  daleko je najčešća distorzija u spinelnim strukturama i može se okarakterizirati omjerom parametara rešetke  $c/a$ . Iz nepolariziranog Ramanovog spektra jasno se primjećuje pomak određenih Ramanovih vrpca prema višim frekvencijama s porastom temperature termičke obrade što ukazuje na promjene u tetragonskoj spinelnoj strukturi. U niskofrekventnom području prva Ramanova vrpca je na  $\sim 179 \text{ cm}^{-1}$  i odgovara istezanju  $\text{Co}^{2+}$ –O veza u  $\text{CoO}_4$  tetraedru.<sup>58</sup> Nadalje, intenzitet vrpce opada s povećanjem temperature termičke obrade što može biti uzrokovano oksidacijom manjeg broja  $\text{Co}^{2+}$  kationa u oksidacijsko stanje +III. To, posljedično, znači da se broj  $\text{Co}^{2+}$  iona na tetraedarskim mjestima smanjuje. Nadalje, oksidacija  $\text{Co}^{2+}$  u  $\text{Co}^{3+}$  neizbježno će uzrokovati i redukciju  $\text{Mn}^{3+}$  u  $\text{Mn}^{2+}$ . Zbog nekoliko razloga, uključujući i radijus iona i energiju

stabilizacije kristalnog polja  $Mn^{2+}$  ioni mogu se premještati na tetraedarska mjesta dok će  $Co^{3+}$  kationi preferirati zauzimanje oktaedarskih B–položaja. Vibracijska vrpca na  $295–298\text{ cm}^{-1}$  odgovara istezanju veze  $Mn^{2+}-O$  u tetraedru  $MnO_4$  te postaje sve intenzivnija s porastom temperature termičke obrade što ukazuje na porast broja  $Mn^{2+}$  kationa na tetraedarskim A–mjestima.<sup>59</sup> U srednjem frekvencijskom području između  $300–400\text{ cm}^{-1}$  postoje tri vrpce približno na  $315–319\text{ cm}^{-1}$  (treći maksimum),  $365–369\text{ cm}^{-1}$  (četvrti maksimum) i  $375–377\text{ cm}^{-1}$  (peti maksimum) koje se povezuje s vibracijskim modovima unutar  $MnO_6$  i/ili  $MnO_4$  jer  $Mn_3O_4$ ,  $[Mn^{2+}]^{IV}[Mn^{3+}]^{VI}O_4$  pokazuje tri različite vrpce u tom području, dok  $Co_3O_4$ ,  $[Co^{2+}]^{IV}[Co^{3+}]^{VI}O_4$  nema vrpce u tom frekvencijskom području (tablica 4).

**Tablica 4.** Maksimumi frekvencija Ramanovih vrpca za uzorke  $CoMn_2O_4$  obrađene na različitim temperaturama i monokristale  $Co_3O_4$  i  $Mn_3O_4$ .

#	CM25	CM300	CM400	CM500	$Co_3O_4$	$Mn_3O_4$
valni broj / $\text{cm}^{-1}$						
1.	178	179	179	179	194 $T(F_{2g})$	-
2.	295	296	295	298	-	298 $T(F_{2g})$
3.	315	317	318	319	-	328 $\nu_2(E_{2g})$
4.	365	366	366	369	-	371 $\nu_4(F_{2g})$
5.	375	377	377	377	-	
6.	479	481	481	484	482 $\nu_2(E_{2g})$	479 $\nu_3(F_{2g})$
7.	577	578	577	577	522 $\nu_4(F_{2g})$	-
8.	620	622	621	623	618 $\nu_3(F_{2g})$	-
9.	661	663	663	665	691 $\nu_I(A_{1g})$	668 $\nu_I(A_{1g})$

U prethodnim istraživanjima koja su proveli Malavasi i suradnici<sup>59</sup> pokazalo se kako vrpca u rasponu  $479–484\text{ cm}^{-1}$  može biti povezana s promjenama dvovalentnog metalnog kationa na tetraedarskim mjestima. Nadalje, pronađeno je nekoliko spinela  $AMn_2O_4$  ( $A = Mg, Mn, Zn$ ) kod kojih se javlja značajan crveni pomak ako se masa dvovalentnog A metalnog iona smanjuje.<sup>59</sup> Upravo ta činjenica pomaže objasniti primijećen crveni pomak koji se pojavljuje s povećanjem temperature u seriji  $CoMn_2O_4$  uzorka – on je posljedica djelomične zamjene kationa  $Co^{2+}$  lakšim kationima  $Mn^{2+}$  na tetraedarskim A–mjestima. Preostale tri vibracijske vrpce (maksimumi 7–9) u visokofrekventnom području u rasponu  $570–670\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju vibracijskim modovima unutar  $MO_6$  oktaedara, kao što je dokazano za različite spinele kroma ( $ACr_2O_4$ ), željeza ( $AFe_2O_4$ ) i mangana ( $AMn_2O_4$ ).<sup>57,59,60</sup> Zanimljivo, dvije slabije vrpce na otprilike 578 i  $620\text{ cm}^{-1}$  (maksimum 7 i 8) povezuju se i s prisustvom  $Mn^{4+}$  iona na oktaedarskim B–mjestima što je pronađeno u slučajevima  $LiMn_2O_4$  i  $LiMn_{2-x}Ni_xO_4$ .<sup>61,62</sup>

Međutim, ove vrpce također mogu nastati i miješanom ugradnjom  $\text{Mn}^{3+}/\text{Co}^{3+}$  na oktaedarskim mjestima. Kao što se može vidjeti iz rendgenske analize tetragonska distorzija smanjuje se s povećanjem temperature termičke obrade, od  $c/a = 1,623$  (uzorak CM25) do  $c/a = 1,616$  (uzorak C500) kao rezultat ugradnje kationa  $\text{Co}^{3+}$  na oktaedarska mjesta. Ta strukturna promjena popraćena je skraćivanjem M–O veza u poliedru  $\text{MO}_6$  i uzrokuje progresivni crveni pomak najjače vrpce (maksimum 9) s  $661$  na  $665 \text{ cm}^{-1}$ . Suprotno ponašanje očekivalo bi se u slučaju zamjene kationa  $\text{Mn}^{3+}$  s metalnim ionima većih ionskih radijusa kao što su kationi  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$ . Mogućnost nastanka kationa  $\text{Mn}^{4+}$  na oktaedarskim mjestima dokazuje se određivanjem pune širine na polovici maksimuma (FWHM) spomenute najjače vibracijske vrpce. U literaturi ova vrpca pripisana je modu  $A_{1g}$  pri čemu je primijećeno značajno proširenje maksimuma ukoliko vrpca potječe od  $\text{Mn}^{4+}$  iona.<sup>62</sup> Naši eksperimentalni podatci pokazuju da se vrpca sužava kada se temperatura termičke obrade povećava od  $300$  do  $500 \text{ °C}$  što dovodi do zaključka da kationi  $\text{Mn}^{4+}$  ne nastaju tijekom termičke obrade. Konačno, detaljnim razmatranjima svih vibracijskih vrpce, raspodjela odgovarajućih metalnih kationa i oksidacijskih stanja na tetraedarskim i oktaedarskim položajima unutar tetragonske spinelne  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  rešetke može se opisati izrazom:  $\text{tetr}[\text{Co}_{1-x}^{2+} \text{Mn}_x^{2+}]_{\text{okt}}[\text{Mn}_{2-x}^{3+} \text{Co}_x^{3+}]\text{O}_4$ .

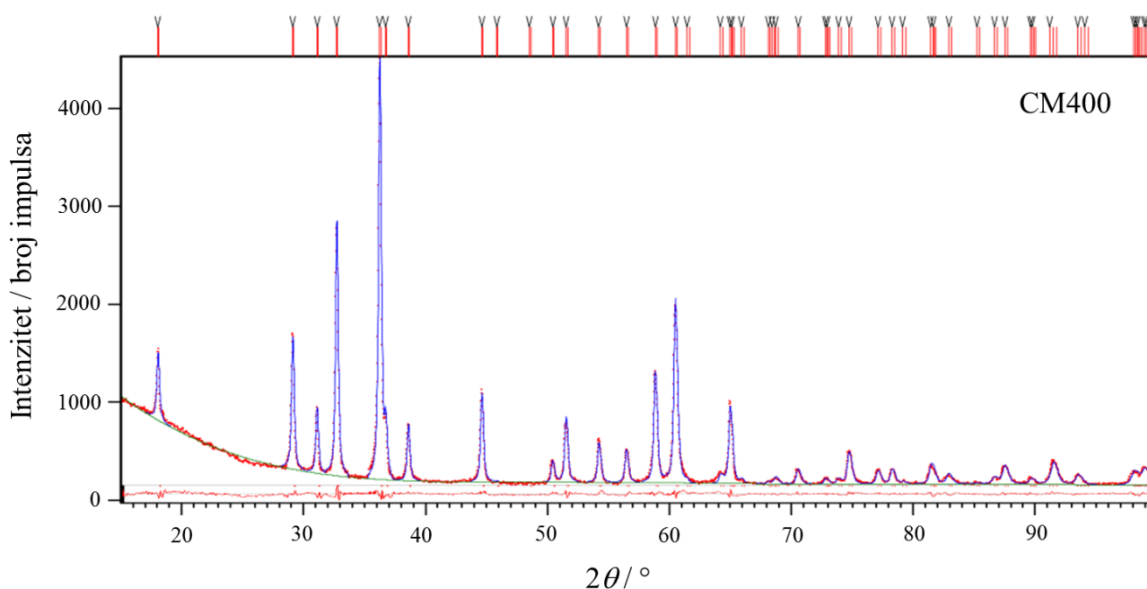
Predloženi model dobiven temeljem Ramanove spektroskopije testiran je kao početni strukturni model za Rietveldovo utočnjavanje podataka rendgenske difrakcije u polikristalu za seriju uzoraka  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ , CM25–CM500. Tablica 5 sadrži utočnjene strukturne parametre, parametre jedinične rešetke (dobivene metodom dekompozicije cijele difrakcijske slike uz korištenje silicija kao unutrašnjeg standarda), zaposjednuća kationskih položaja, koordinate kisikovih atoma, temperaturne parametre i parametre usklađenosti dobivene Rietveldovim utočnjavanjem za uzorke CM25, CM300, CM400 i CM500. Datoteke kristalografskih podataka (CIF) za uzorke CM25, CM300, CM400 i CM500 pohranjene su ICSD bazu – Inorganic Crystal Structure Database, FIZ Karlsruhe, pod br. 429387, 429388, 429389 i 429390.

**Tablica 5.** Rezultati dekompozicije cijele difrakcijske slike i Rietveldovog utočnjavanja za uzorke CM25, CM300, CM400 i CM500.

CM25	CM300	CM400	CM500
------	-------	-------	-------

Parametri jedinične ćelije / Å	<i>a</i>	5,7111(4)	5,7100(4)	5,7073(5)	5,7056(4)
	<i>c</i>	9,2701(4)	9,2511(4)	9,2301(3)	9,2216(6)
Zaposjednuća kationskih položaja	A–mjesto	Co <sub>0,94</sub> Mn <sub>0,06</sub>	Co <sub>0,90</sub> Mn <sub>0,10</sub>	Co <sub>0,84</sub> Mn <sub>0,16</sub>	Co <sub>0,79</sub> Mn <sub>0,21</sub>
	B–mjesto	Co <sub>0,06</sub> Mn <sub>1,94</sub>	Co <sub>0,10</sub> Mn <sub>1,90</sub>	Co <sub>0,16</sub> Mn <sub>1,84</sub>	Co <sub>0,21</sub> Mn <sub>1,79</sub>
Koordinate kisikovih atoma	<i>y</i> (O)	0,2299(1)	0,2292(1)	0,2282(1)	0,2273(1)
	<i>z</i> (O)	0,3814(2)	0,3818(2)	0,3820(2)	0,3821(1)
Temperaturni parametri / Å <sup>2</sup>	<i>B</i> <sub>iso</sub> (A)	0,34(1)	0,41(2)	0,36(1)	0,39(2)
	<i>B</i> <sub>iso</sub> (B)	0,45(1)	0,51(2)	0,56(1)	0,49(3)
	<i>B</i> <sub>iso</sub> (O)	0,97(6)	1,1(1)	0,95(8)	1,1(1)
Parametri usklađenosti / %	<i>R</i> <sub>p</sub>	4,32	4,07	3,98	4,11
	<i>R</i> <sub>wp</sub>	5,21	5,11	4,98	5,17

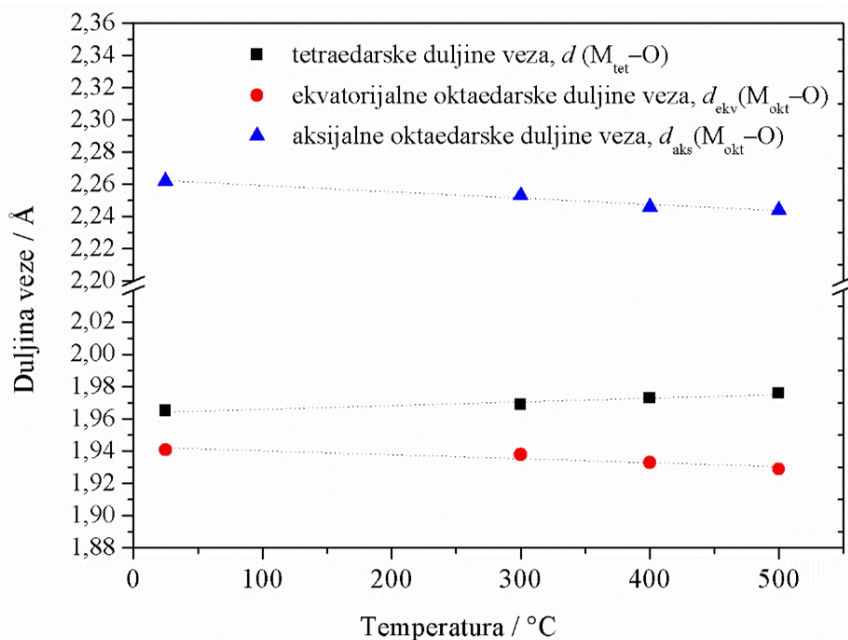
Grafički prikaz konačnog Rietveldovog utočnjavanja za uzorak CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> termički obrađen na 400 °C, CM400 prikazan je na slici 35.



**Slika 35.** Grafički prikaz Rietveldovog utočnjavanja za uzorak CM400. Crvene okomite oznake predstavljaju položaje difrakcijskih linija CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Eksperimentalni podatci prikazani su kao crvene točke, a računata difrakcijska slika kao plava linija dok je razlika eksperimentalne i računate difrakcijske slike dana ispod i prikazana crvenom bojom.

Na slici 36 prikazane su dobivene duljine tetraedarskih,  $d(M_{\text{tet}}-O)$  i oktaedarskih  $d(M_{\text{okt}}-O)$ , veza za uzorke CM25–CM500, a koje su izračunate na temelju utočnjenih koordinata atoma i parametara jedinične rešetke. U tablici 6 dane su duljine tetraedarskih  $d(M_{\text{tet}}-O)$  i oktaedarskih  $d(M_{\text{okt}}-O)$ , veza za uzorke CM25–CM500.





**Slika 36.** Promjene oktaedarskih i tetraedarskih duljina veza u uzorcima  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  kao funkcija temperature termičke obrade.

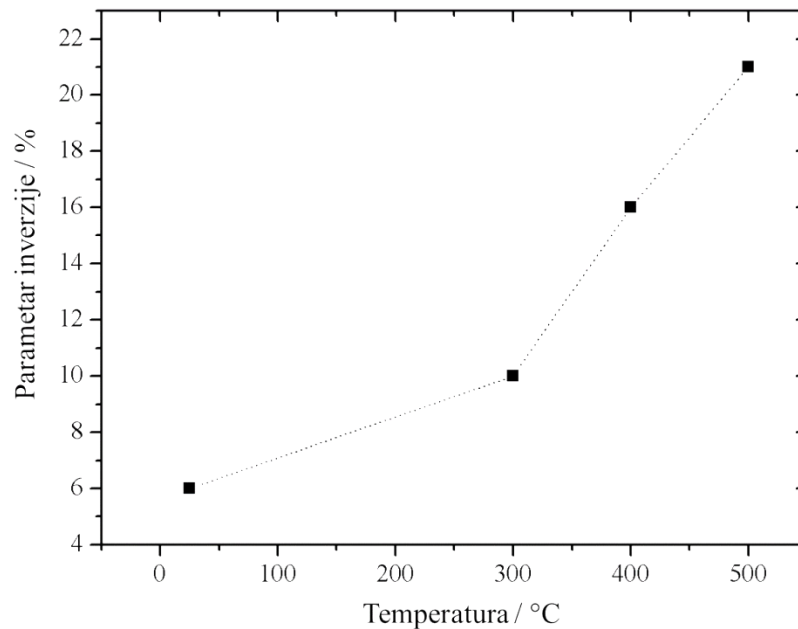
**Tablica 6.** Duljine tetraedarskih i oktaedarskih veza za uzorke CM25–CM500.

Uzorak	$d(M_{\text{tet}}-\text{O}) / \text{\AA}$	$d(M_{\text{okt}}-\text{O})_{\text{aks}} / \text{\AA}$	$d(M_{\text{okt}}-\text{O})_{\text{ekv}} / \text{\AA}$
CM25	1,965(1)	2,262(1)	1,941(2)
CM300	1,969(1)	2,253(1)	1,938(1)
CM400	1,973(1)	2,246(1)	1,933(1)
CM500	1,976(1)	2,244(2)	1,929(3)

Uočeno povećanje međuatomskih udaljenosti metal–kisik unutar tetraedara,  $d(M_{\text{tet}}-\text{O})$ , od 1,965(1) Å (za uzorak CM25) do 1,976(1) Å (za uzorak CM500), dolazi kao rezultat termičke zamjene manjih kationa  $\text{Co}^{2+}$  većim kationima  $\text{Mn}^{2+}$  na položaju A spinelne strukture. Posljedično, oktaedarska mjesta B postaju djelomično zaposjednuta s kationima  $\text{Co}^{3+}$ . Spomenuta zamjena kationa  $\text{Mn}^{3+}$  s manjim kationima  $\text{Co}^{3+}$  dovodi do uočenog smanjenja aksijalnih i ekvatorijalnih (pri čemu se ekvatorijalnim vezama smatraju veze koje leže na bazi piramide, promatrajući oktaedar kao dvije piramide povezane zajedničkom bazom, dok su aksijalne veze okomite na bazu piramide) međuatomskih udaljenosti unutar oktaedra od  $d_{\text{aks}}(M_{\text{okt}}-\text{O}) = 1,941(2)$  i  $d_{\text{ekv}}(M_{\text{okt}}-\text{O}) = 2,262(1)$  Å za uzorak CM25 do  $d_{\text{aks}}(M_{\text{okt}}-\text{O}) = 1,929(3)$  i  $d_{\text{ekv}}(M_{\text{okt}}-\text{O}) = 2,244(2)$  Å za uzorak CM500.

Zaključno, iz promjena međuatomskih udaljenosti s promjenom termičke obrade ustanovljeno je da stupanj inverzije  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  raste s porastom temperature.. Iznosi stupnja inverzije određeni su utočnjavanjem zaposjednuća pojedinih kationskih položaja te su u skladu sa zaključcima donesenim na temelju promjena u duljinama veza. Konstantni rast stupnja

inverzije s porastom temperature termičke obrade, od 6 % za uzorak CM25 do 21 % za uzorak CM500, prikazan na slici 37. Takav trend nije neočekivan ukoliko se uzme u obzir izrazita sklonost  $\text{Co}^{3+}$  kationa za ugradnjom na oktaedarskim položajima zbog značajne energije stabilizacije spomentug kationa u oktaedarskom polju.

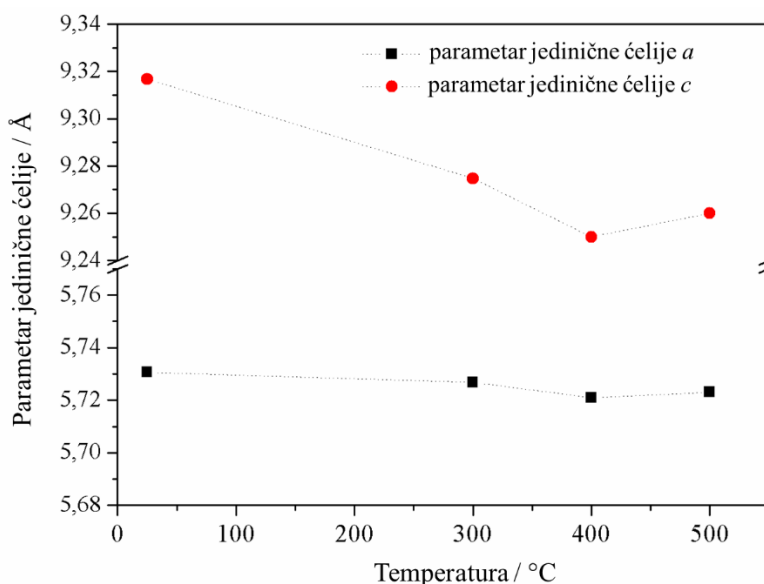


**Slika 37.** Stupanj inverzije spinelne strukture u ovisnosti o temperaturi termičke obrade uzoraka  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ .

## 4. 2. Strukturne i mikrostrukturne značajke $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$

Priređeni uzorci cinkovog(II) dimanganata,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ , okarakterizirani su pomoću rentgenske difrakcije u polikristalu. Na temelju detaljnog istraživanja utjecaja koncentracije NaOH, vremena i temperature sušenja na kristalnost provedenog za seriju  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  zaključeno je da optimalna koncentracija otopine NaOH za pripravu Mn–spinela iznosi 0,8 M te je u skladu s time i sinteza  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  provedena pod istim sintetskim uvjetima a s ciljem dobivanja  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  materijala najbolje kristalnosti i prije procesa termičke obrade.

Difrakcijske snimke pokazale su da ispitivani uzorak, priređni pri sobnoj temperaturi, ZM25, te uzorci dobiveni termičkom obradom pri 300, 400 i 500 °C kristaliziraju u tetragonskom sustavu (prostorna grupa  $I4_1/amd$ ) u strukturom tipu spinela. Priređeni uzorci su jednofazni; nisu primijećene dodatne kristalne faze. Metodom dekompozicije cijele difrakcijske slike uzoraka ZM25, ZM300, ZM400 i ZM500 utočnjeni su parametri jedinične ćelije. Parametri  $a$  i  $c$  jedinične ćelije priređenih uzoraka ovise o temperaturama termičke obrade; parametri pokazuju trend smanjenja s porastom temperature termičke obrade do 400 °C. U području od 400 – 500 °C uočen je porast parametara jedinične ćelije. Promjene parametra jedinične ćelije  $a$  i  $c$  u ovisnosti o temperaturi termičke obrade uzoraka dani su na slici 38. U tablici 7 prikazane su vrijednosti parametra jedinične ćelije  $a$  i  $c$  za uzorke ZM25–ZM500.



**Slika 38.** Promjena parametara  $a$  i  $c$  jedinične ćelije  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  u ovisnosti o temperaturi termičke obrade.

**Tablica 7.** Parametri jedinične ćelije  $a$  i  $c$  za uzorke ZM25–ZM500.

Uzorak	Parametar $a$ / Å	Parametar $c$ / Å
ZM25	5,7306(1)	9,3038(1)
ZM300	5,7268(1)	9,2967(1)
ZM400	5,7199(2)	9,2889(1)
ZM500	5,7210(3)	9,2901(2)

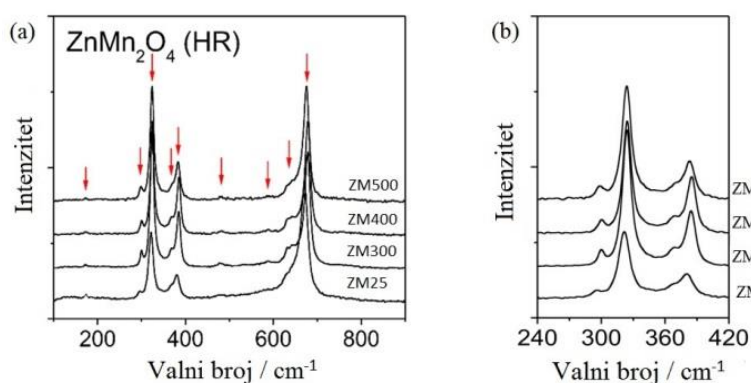
Smanjenje parametra jedinične ćelije bila je prva indikacija strukturnih promjena (promjena duljina veza i/ili kutova između atoma) unutar jedinične ćelije uzrokovanih različitim temperaturama termičke obrade. Promjene duljine veza koje su uzrokovale primijećeno smanjenje parametra jedinične ćelije mogu nastati samo kao posljedica promjene kationske distribucije spinelne strukture s promjenom u termičkoj obradi uzoraka. Potpuno normalna spinelna struktura, s parametrom inverzije  $x = 0$ , pretpostavlja zaposjednuće tetraedarskih mjesta isključivo dvovalentnim  $\text{Zn}^{2+}$  kationom, dok su oktaedarska mjesta zauzeta trovalentnim  $\text{Mn}^{3+}$  kationom. Kao i u slučaju uzorka  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ , porast temperature termičke obrade u svim spinelnim sustavima, može dovesti do određenog stupnja neuređenosti tj. redistribucije kationa između tetraedarskih i oktaedarskih položaja. Također, nerijetko kationi nisu prisutni isključivo u valencijama +II i +III već i u ostalim, za svaki pojedini metalni kation, uobičajenim oksidacijskim stanjima (npr.  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{4+}$ ). Kristalni ionski radijusi za katione Zn i Mn u tetraedarskoj i oktaedarskoj koordinaciji dani u tablici 8.

**Tablica 8.** Kristalni ionski radijusi kationa Mn i Zn u tetraedarskoj i oktaedarskoj koordinaciji.

Koordinacija	Kristalni ionski radijus / Å			
	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Mn}^{3+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}^{4+}$
IV	0,74	-	0,8	0,53
VI	0,88	0,785	0,97	0,67

Iz tablice veličina kristalnih ionskih radijusa razvidno je da se ponašanje parametara jedinične ćelije neće moći objasniti temeljem jednostavnog modela zamjene unutar spinelnih struktura koja bi pretpostavljala ugradnju  $\text{Mn}^{3+}$  na tetraedarska mjesta i posljedično, ugradnju  $\text{Zn}^{2+}$  na oktaedarska mjesta. Takva kationska distribucija gdje bi se ugrađivao veći  $\text{Zn}^{2+}$  kation na oktaedarska mjesta zaposjednuta manjim  $\text{Mn}^{3+}$  kationom dovodila bi do produljenja oktaedarskih veza što bi, nadalje, rezultiralo povećanjem parametara jedinične ćelije. Također, s obzirom da se ugradnja  $\text{Mn}^{3+}$  u tetraedarskoj koordinaciji može smatrati izuzetno malo vjerojatnom, očekivane promjene duljina veza u tetraedru potrebno je temeljiti na pretpostavci ugradnje Mn u oksidacijskom stanju +II. U tom slučaju, ugradnja većih  $\text{Mn}^{2+}$  kationa na mjesto manjih  $\text{Zn}^{2+}$  kationa rezultirala bi povećanjem tetraedarskih duljina veza što bi opet trebalo imati za posljedicu povećanje parametra jedinične ćelije. Na slici 38 pokazano je da se parametri

jedinične ćelije smanjuju za uzorke termički tretirane do 400 °C nakon čega parametri za uzorke ZM500 rastu u odnosu na parametre ZM400. Temeljem ponašanja parametra jedinične ćelije u ovisnosti o termičkoj obradi uzorka zaključuje se da promjena temperature uistinu dovodi do promjena kationske distribucije između oktaedarskih i tetraedarskih položaja, no nužan preduvjet za predlaganje mehanizma jest određivanje oksidacijskih stanja pojedinih kationa u različitim okruženjima unutar spinelne rešetke. U tu svrhu uzorci ZM25–ZM500 okarakterizirani su pomoću Ramanove spektroskopije (slika 39).



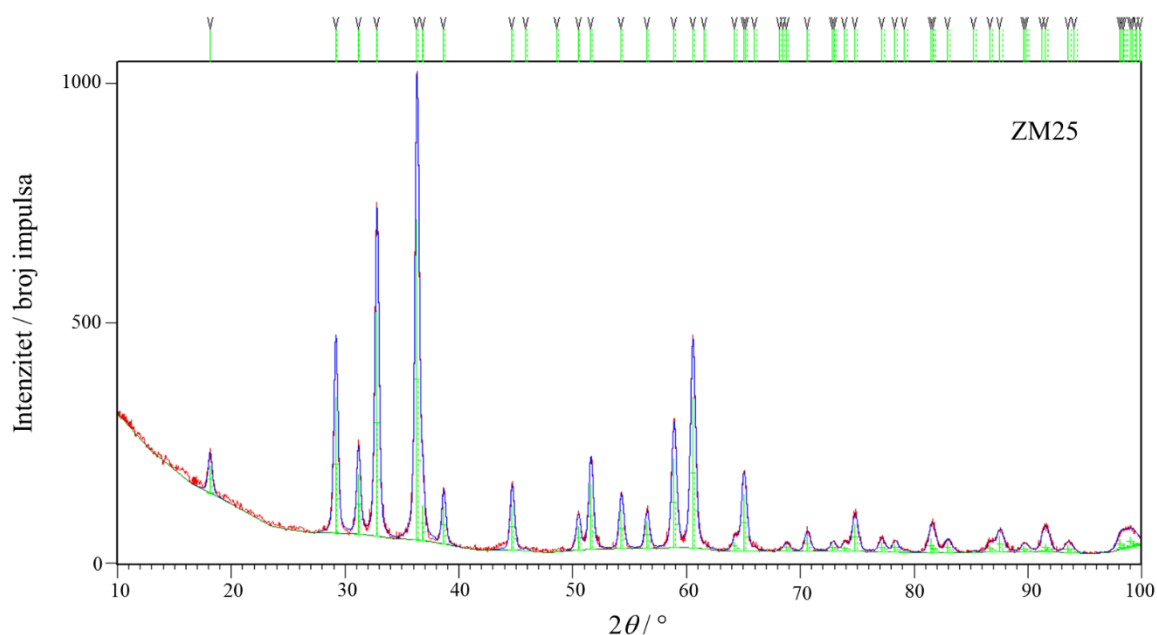
**Slika 39.** Ramanovi spektri za uzorke ZM25–ZM500:

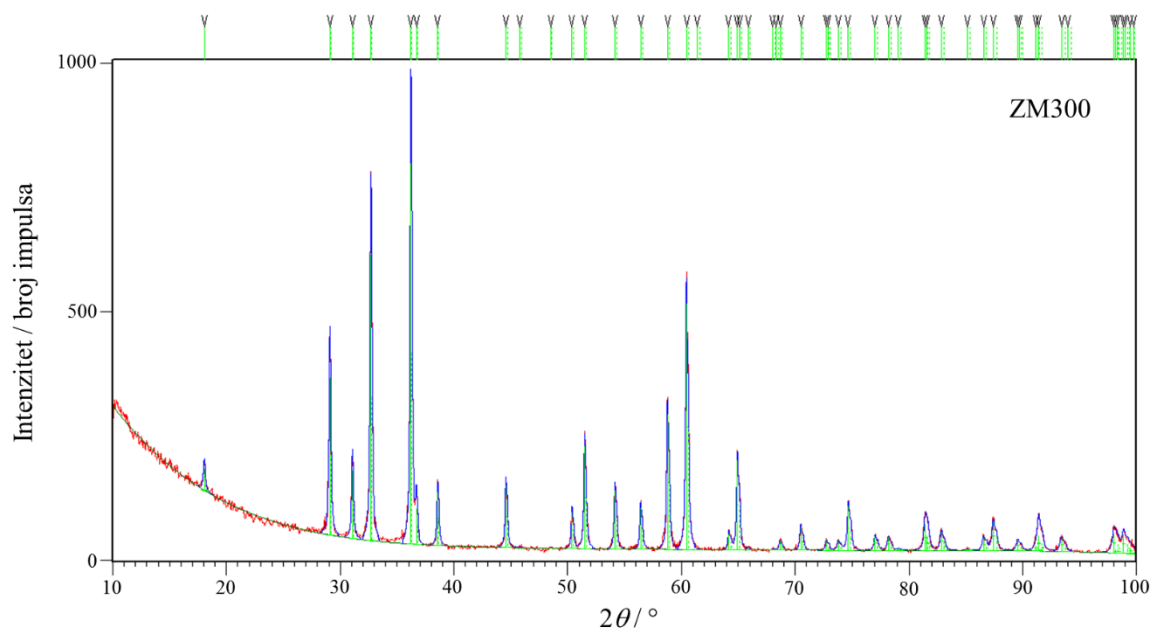
(a) visoke rezolucije u području 150–900  $\text{cm}^{-1}$ ;

(b) visoke rezolucije u uskom spektralnom području 240–420  $\text{cm}^{-1}$ .

U niskofrekventnom području prva Ramanova vrpca na  $\sim 180 \text{ cm}^{-1}$  odgovara istezanju  $\text{Zn}^{2+}\text{--O}$  u tetraedrima  $\text{ZnO}_4$ .<sup>58</sup> Intenzitet vrpce opada s povećanjem temperature termičke obrade do 400 °C što je posljedica prijelaza određenog broja  $\text{Zn}^{2+}$  kationa s tetraedarskih mjesta. Vibracijska vrpca koja odgovara istezanju  $\text{Mn}^{2+}\text{--O}$  veza u  $\text{MnO}_4$  tetraedru<sup>59</sup> na  $\sim 295 \text{ cm}^{-1}$  postaje intenzivnija s porastom temperature termičke obrade do 400 °C što ukazuje na povećanje broja kationa  $\text{Mn}^{2+}$  na tetraedarskim mjestima s porastom temperature termičke obrade. Očekivano, količina kationa  $\text{Mn}^{3+}$  na oktaedarskim mjestima se smanjuje. Vrlo važna vrpca za razumijevanje raspodjele kationa unutar  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  rešetke je vrpca na  $625 \text{ cm}^{-1}$  koja se pripisuje istezanju veza  $\text{Mn}^{4+}\text{--O}$  u oktaedarskom okruženju. Intenzitet spomenute vrpce postaje sve izraženiji s porastom temperature termičke obrade do 400 °C što ukazuje na povećanje broja kationa  $\text{Mn}^{4+}$ . Pojava vibracijskih vrpca koje odgovaraju kationima  $\text{Mn}^{4+}$  u oktaedarskom okruženju bila je i očekivana s obzirom na primijećene vrpce  $\text{Mn}^{2+}\text{--O}$  (iz tetraedara  $\text{MnO}_4$ ) koje su nastale kao posljedica redukcije  $\text{Mn}^{3+}$  u  $\text{Mn}^{2+}$ , uzimajući u obzir zahtjev očuvanja naboja. Zanimljivo je za primijeniti kako Ramanov spektar za uzorak ZM500 ukazuje na smanjenu količinu  $\text{Mn}^{2+}$  kationa na tetraedarskim mjestima (manji intenzitet vrpce na  $295 \text{ cm}^{-1}$  u odnosu na intenzitet vrpce za uzorak ZM400) i, naravno, posljedično povećanu količinu  $\text{Zn}^{2+}$

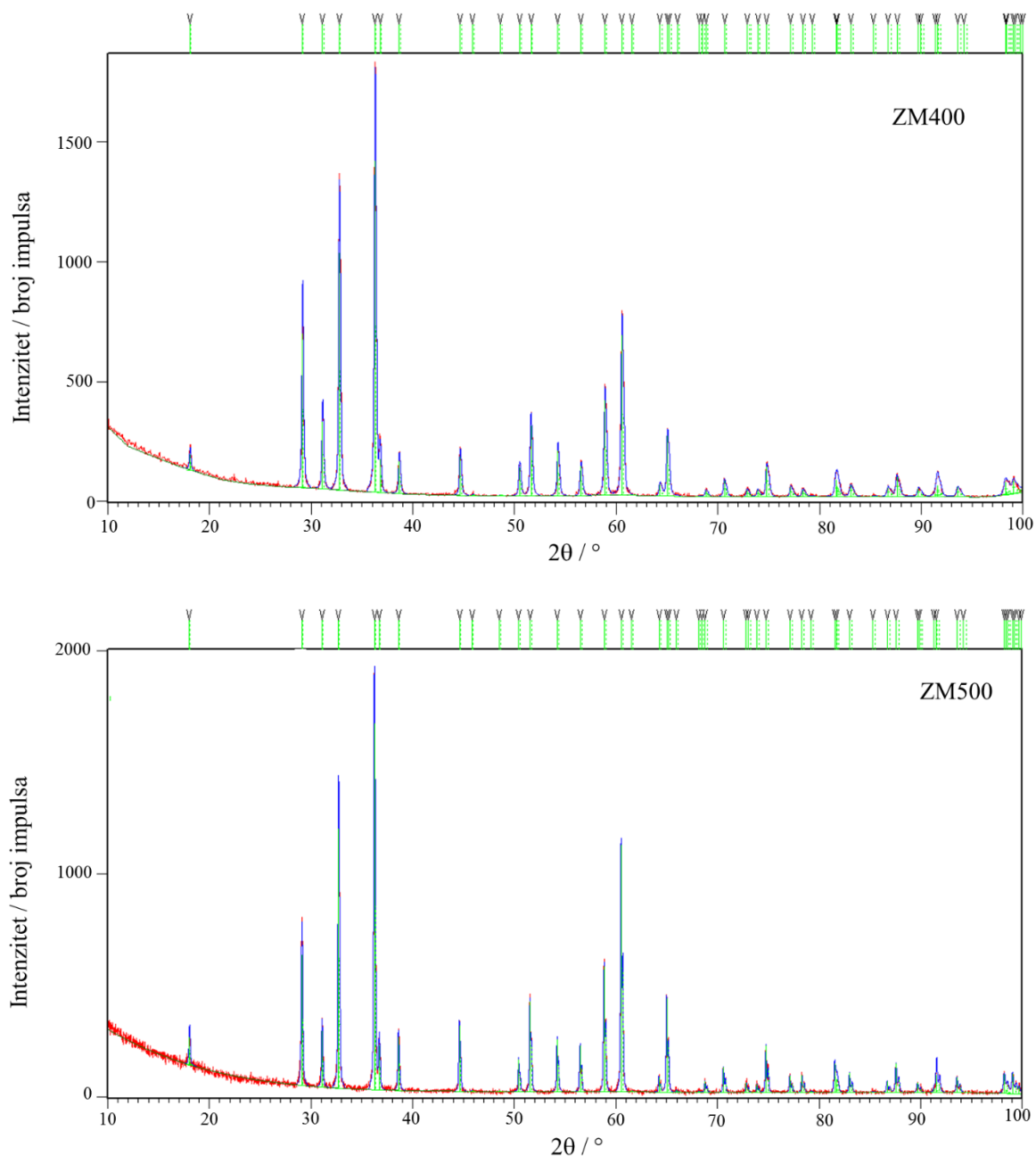
(veći intenzitet vrpce na  $180\text{ cm}^{-1}$  u odnosu na intenzitet vrpce za uzorak ZM400) te smanjenu količinu  $\text{Mn}^{4+}$  na oktaedarskom mjestu (manji intenzitet vrpce na  $625\text{ cm}^{-1}$  u odnosu na intenzitet vrpce za uzorak ZM400) što ukazuje na smanjenje parametra inverzije s povećanjem temperature termičke obrade s  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  na  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Temeljem Ramanove spektroskopije predložen je strukturni model raspodjele kationa i oksidacijskih stanja u  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ :<sup>tetr</sup> $[\text{Zn}_{1-x}^{2+}\text{Mn}_x^{2+}]^{\text{okt}}[\text{Mn}_{2-2x}^{3+}\text{Zn}_x^{2+}\text{Mn}_x^{4+}]\text{O}_4$  koji je korišten kao početni strukturni model u Rietveldovom utočnjavanju uzorka ZM25–ZM500. Dakle, kao početni strukturni model korištena je kristalna struktura u kojem se  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  nalaze na tetraedarskim mjestima, a  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  te  $\text{Zn}^{2+}$  na oktaedarskim mjestima. Za priređene uzorke ZM25–ZM500 provedeno je utočnjavanje kristalnih struktura pomoću Rietveldove metode kako bi se pratile spomenute strukturne promjene uzrokovane promjenom kationske raspodjele te odredio stupanj inverzije strukture u uzorcima. Utočnjavani su svi profilni parametri te određeni strukturni parametri. S obzirom na to da su oba kationska položaja specijalni kristalografski položaji njihove koordinate nisu utočnjavane. Faktori zaposjednuća utočnjavani su uz ograničenje da ukupan zbroj faktora zaposjednuća za sve katione na istom kristalografskom položaju mora iznositi 1. Koordinate kisikovog aniona slobodno su utočnjavane. Utočnjavanje temperaturnih faktora iona koji dijele isto kationsko mjesto provedeno je uz ograničenje da kationi na istom mjestu imaju istu vrijednost temperaturnog faktora. Kao pouzdan rezultat prihvaćen je onaj s minimalnom vrijednosti faktora usklađenosti  $R_{\text{wp}}$ . Grafički rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorke serije  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ , ZM25–ZM500, prikazan je na slikama 40 i 41.





**Slika 40.** Grafički rezultati Rietveldovog utočnjavanja za uzorke ZM25 i ZM300. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Položaji difrakcijskih linija  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  dani su zelenim okomitim linijama.





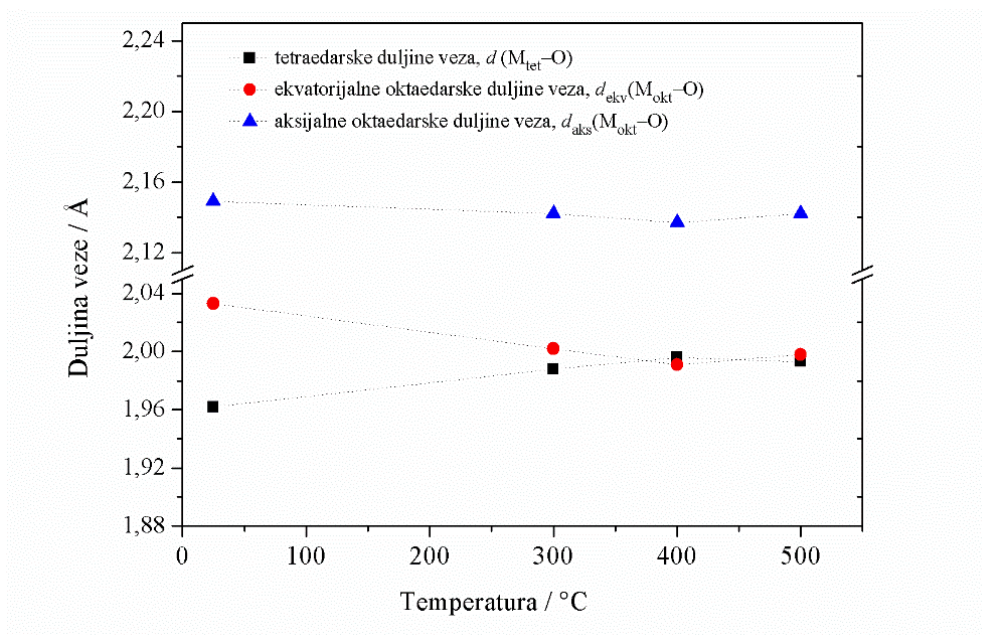
**Slika 41.** Grafički rezultati Rietveldovog utočnjavanja za uzorke ZM400 i ZM500. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Položaji difrakcijskih linija ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dani su zelenim okomitim linijama.

Numerički rezultati Rietveldovog utočnjavanja za uzorke ZM25–ZM500 prikazani su u tablici 9. koja sadrži utočnjene strukturne parametre, parametre jedinične ćelije, zaposjednuća kationskih položaja, koordinate kisikovih atoma, temperaturne parametre i parametre usklađenosti.

**Tablica 9.** Rezultati dekompozicije i Rietveldovog utočnjavanja za uzorke ZM25–ZM500.

		ZM25	ZM300	ZM400	ZM500
Parametri jedinične ćelije / Å	<i>a</i>	5,7306(3)	5,7268(3)	5,7199(2)	5,7210(3)
	<i>c</i>	9,3038(3)	9,2967(3)	9,2889(2)	9,2901(3)
Zaposjednuća kationskih položaja	A–mjesto	Zn <sub>0,95</sub> Mn <sub>0,05</sub>	Zn <sub>0,90</sub> Mn <sub>0,10</sub>	Zn <sub>0,81</sub> Mn <sub>0,19</sub>	Zn <sub>0,86</sub> Mn <sub>0,14</sub>
	B–mjesto	Zn <sub>0,05</sub> Mn <sub>1,95</sub>	Zn <sub>0,10</sub> Mn <sub>1,90</sub>	Zn <sub>0,19</sub> Mn <sub>1,81</sub>	Zn <sub>0,14</sub> Mn <sub>1,86</sub>
Koordinate kisikovih atoma	y(O)	0,2498(1)	0,2429(1)	0,2462(1)	0,2418(1)
	z(O)	0,3940(2)	0,3941(2)	0,3941(2)	0,3940(1)
Temperaturni parametri / Å <sup>2</sup>	<i>B</i> <sub>iso</sub> (A)	0,38(1)	0,48(2)	0,38(1)	0,45(2)
	<i>B</i> <sub>iso</sub> (B)	0,48(1)	0,48(2)	0,50(1)	0,43(3)
	<i>B</i> <sub>iso</sub> (O)	0,88(6)	1,3(1)	0,99(8)	1,2(1)
Parametri usklađenosti / %	<i>R</i> <sub>p</sub>	4,62	4,23	4,17	3,98
	<i>R</i> <sub>wp</sub>	5,41	5,36	5,01	4,78

Iako su faktori zaposjednuća kationskih položaja utočnjavani tijekom Rietveldovog utočnjavanja, kao i u slučaju uzoraka serije CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, promjene u duljinama veza (računatih iz utočnjenih koordinata i parametra jedinične ćelije) smatraju se pouzdanijom informacijom za praćenje strukturnih promjena uzrokovanih različitim temperaturama termičke obrade. Slika 42 prikazuje promjene tetraedarskih i oktaedarskih duljina veza s promjenom temperature termičke obrade.

**Slika 42.** Promjene tetraedarskih i oktaedarskih duljina veza s promjenom temperature termičke obrade za uzorke ZM25–ZM500.

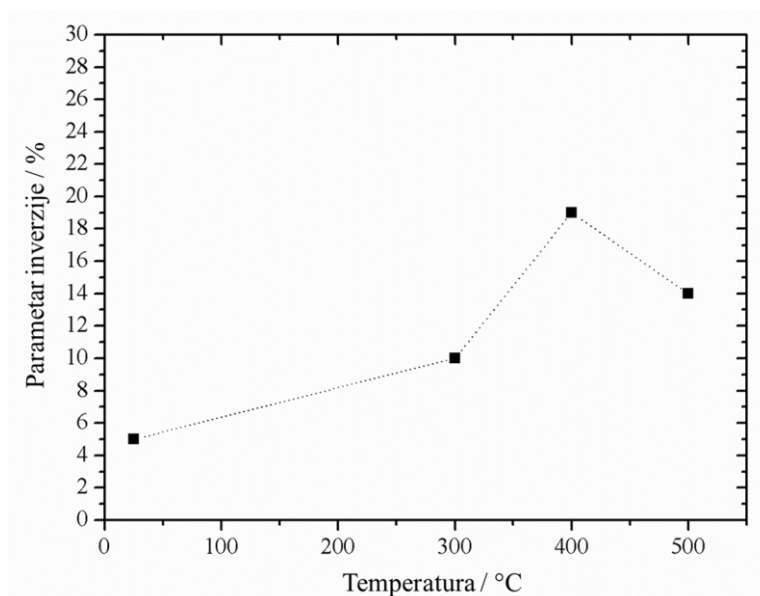
U tablici 10 dane su duljine tetraedarskih  $d(M_{\text{tet}}\text{--O})$  i oktaedarskih  $d(M_{\text{okt}}\text{--O})$  veza za uzroke ZM25–ZM500 te pripadajuće standardne devijacije.

**Tablica 10.** Duljine tetraedarskih  $d(M_{\text{tet}}\text{--O})$  i oktaedarskih  $d(M_{\text{okt}}\text{--O})$  veza za uzorke ZM25–ZM500.

Uzorak	$d(M_{\text{tet}}\text{--O}) / \text{\AA}$	$d(M_{\text{okt}}\text{--O})_{\text{aks}} / \text{\AA}$	$d(M_{\text{okt}}\text{--O})_{\text{ekv}} / \text{\AA}$
ZM25	1,962(1)	2,033(1)	2,149(2)
ZM300	1,988(1)	2,002(1)	2,142(1)
ZM400	1,996(1)	1,991(2)	2,137(1)
ZM500	1,998(1)	1,998(2)	2,142(1)

Uočeno povećanje međuatomskih udaljenosti metal–kisik unutar tetraedara,  $d(M_{\text{tet}}\text{--O})$ , od 1,962(1) Å (uzorak ZN25) do 1,996(1) Å (uzorak ZN400), je rezultat termički uzrokovane zamjene manjeg  $\text{Zn}^{2+}$  s većim  $\text{Mn}^{2+}$  kationima na A–mjestu spinelne strukture. Istovremeno oktaedarska B–mjestu postaju djelomično zauzeta od strane  $\text{Zn}^{2+}$  na račun kationa  $\text{Mn}^{2+}$  koji su zaposjednuli tetraedarske položaje no, očekivano (i potvrđeno Ramanovom spektroskopijom), sa svrhom održavanja naboja, dio  $\text{Mn}^{3+}$  kationa se oksidira u oksidacijsko stanje +IV. Uzimajući u obzir da se  $\text{Mn}^{4+}$  kation i  $\text{Zn}^{2+}$  kation u istom broju ugrađuju na oktaedarski položaj, utjecaj njihove ugradnje može se promatrati kao ugradnja kationa efektivnog radijusa  $(0,88 \text{ \AA} + 0,67 \text{ \AA})/2 = 0,775 \text{ \AA}$  što upravo odgovara uočenom smanjenju međuatomskih udaljenosti unutar oktaedra od  $d_{\text{aks}}(M_{\text{okt}}\text{--O}) = 2,149(2)$  i  $d_{\text{ekv}}(M_{\text{okt}}\text{--O}) = 2,003(1) \text{ \AA}$  za uzorak ZM25 do  $d_{\text{aks}}(M_{\text{okt}}\text{--O}) = 2,137(1)$  i  $d_{\text{ekv}}(M_{\text{okt}}\text{--O}) = 1,991(2) \text{ \AA}$  za uzorak ZM400. Daljnje povećanje temperature dovodi do smanjenja duljine veze  $d(M_{\text{tet}}\text{--O})$  na 1,993(1) Å za uzorak ZN500 te povećanje međuatomskih udaljenosti unutar oktaedra  $d_{\text{aks}}(M_{\text{okt}}\text{--O}) = 2,142(1)$  i  $d_{\text{ekv}}(M_{\text{okt}}\text{--O}) = 1,998(2) \text{ \AA}$ . Uočeno ponašanje je u skladu s Ramanovom spektroskopijom koja je također ukazivala na smanjenje količine  $\text{Mn}^{4+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  na oktaedru kao i smanjenje količine  $\text{Mn}^{2+}$  na tetraedarskim položajima za uzorak termički obrađen na 500 °C. Ustanovljene promjene u međuatomskim udaljenostima s promjenom temperature pružaju i objašnjenje promjena parametra jedinične ćelije s promjenom temperature. Veze  $M_{\text{tet}}\text{--O}$  s bridom jedinične ćelije čine kut  $\sim 53^\circ$  te stoga nije za očekivati da će se promjene u tetradarskim duljinama veza reflektirati značajnije na promjenu parametara jedinične ćelije. S druge strane, kako su metal–kisik veze u oktaedru,  $M_{\text{okt}}\text{--O}$ , gotovo paralelne s kristalografskim osima [100], [010] i [001], upravo će one imati najvažniji utjecaj na promjenu parametra jedinične ćelije. Pored toga u strukturi tipa spinela broj tetraedara  $M_{\text{tet}}\text{O}_4$  dvostruko je manji od broja oktaedara  $M_{\text{okt}}\text{O}_6$  stoga je očekivano da upravo promjene u oktaedarskim duljinama veza se direktno reflektiraju

na promjene u parametrima jedinične ćelije. Zaključno, iz promjena međuatomskih udaljenosti s promjenom termičke obrade ustanovljeno je da stupanj inverzije  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  raste s porastom temperature do  $400\text{ }^\circ\text{C}$  te se nakon toga smanjuje za uzorak koji je termički obrađen pri  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Iznosi stupnja inverzije veza (slika 43) određeni su utočnjavanjem zaposjednuća pojedinih kationskih položaja te su u skladu sa zaključcima donesenim na temelju promjena u duljinama. Najmanja vrijednost inverzije, 5 %, nađena je za uzorak ZN25, dok se gornja granica stupnja inverzije postiže pri  $400\text{ }^\circ\text{C}$  i iznosi 21 % nakon čega opada na 16 % za uzorak termički obrađen pri  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Može se pretpostaviti da je 21 % i maksimalna kationska distribucija jer usprkos energijski povoljnim „nastankom“  $\text{Mn}^{4+}$  kationa na oktaedarskom mjestu, koji se pojavljuje kao posljedica transfera Mn kationa s oktaedarskog mjesta na tetraedarsko mjesto popraćenog i redukcijom  $\text{Mn}^{3+}$  u  $\text{Mn}^{2+}$ , stoji izražena „nemotiviranost“  $d^{10}$   $\text{Zn}^{2+}$  kationa za prijelaz s tetraedarskog na oktaedarsko mjesto s obzirom da neće rezultirati dodatnom energijskom stabilizacijom. Smanjenje tetragonske distorzije  $c/a$  s vrijednosti 1,624 za uzorak ZM25 na 1,617 za uzorak ZM400 odgovara opaženom povećanju stupnja inverzije tj. smanjenju broja  $\text{Mn}^{3+}$  kationa u oktaedarskom okruženju koji pokazuju Jahn–Tellerov efekt.



**Slika 43.** Stupanj inverzije u ovisnosti o temperaturi termičke obrade u uzorcima  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$

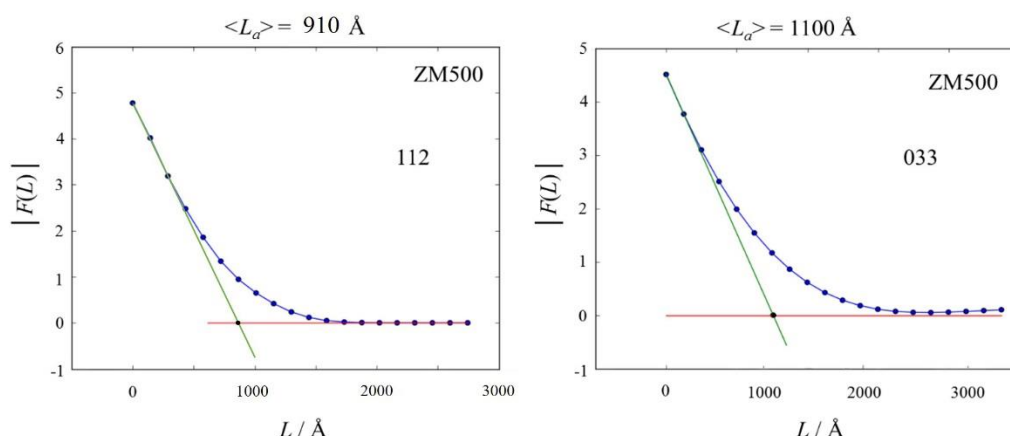
Na uzorcima ZM25–ZM500 provedeno je istraživanje utjecaja temperature termičke obrade na mikrostrukturne parametre, veličinu kristalita i deformacije kristalne rešetke pomoću Warren–Averbachove metode (WA) i Rietveldove metode. Tablica 11. daje informacije o difrakcijskim linijama koje su korištene tijekom Warren–Averbachove analize i Stokesove dekonvolucije. Iste difrakcijske linije (112, 033) korištene su prilikom analize proširenja za sva

4 uzorka  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ , ZM25–ZM500, čiji položaji se međusobno razlikuju no tablica daje prosječnu vrijednost položaja difrakcijskih linija. Prosječni položaji difrakcijskih linija  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  dani da bi se naglasilo kako je Stokesova dekonvolucija za liniju 112 provedena koristeći liniju standarda 111 na vrlo sličnom kutu  $2\theta$ , jednako kao i za liniju 033 koja je korigirana za instrumentalno proširenje na osnovu linije 311 standarda pri bliskom kutu  $2\theta$ .

**Tablica 11.** Difrakcijske linije korištene u Stokesovoj dekonvoluciji te Warren–Averbachovoj metodi.

Difrakcijska linija uzorka korištena u Warren–Averbachovoj metodi		Difrakcijska linija standarda korištena za Stokesovu dekonvoluciju	
<i>hkl</i>	$2\theta / ^\circ$	<i>hkl</i>	$2\theta / ^\circ$
112	29,18	111	28,44
033	56,49	311	56,13

Grafički rezultat određivanje veličine kristalita na temelju difrakcijskih linija 112 i 033 za uzorak ZM500 prikazani su na slici 44.



**Slika 44.** Fourierovi koeficijenti čistog difrakcijskog profila za uzorak ZM500 dani su crnim krugovima. Tangenta u nultom Fourierovom koeficijentu dana je zelenom linijom. Sjecište tangente s ordinatom (dana crvenom linijom) predstavlja efektivnu veličinu kristalita dobivenu pomoću Warren–Averbachove analize za difrakcijske linije 112 i 033.

Numerički rezultati Warren–Averbachove analize, plošno uprosječena veličina kristalita  $L_{WA}$ , određena pomoću difrakcijskih linija 112 i 033 za sve priređene uzorke ZM25–ZM500 dani su u tablici 12.

**Tablica 12.** Plošno usrednjene veličine kristalita izračunate Warren–Averbachovom metodom iz difrakcijskih linija 112 i 033 za uzorke ZM25–ZM500.

	Veličina kristalita $L_{112}$ / nm	Veličina kristalita $L_{033}$ / nm
ZM25	55(1)	61(2)
ZM300	78(1)	80(1)
ZM400	93(1)	92(1)
ZM500	91(1)	110(2)

Određivanje mikrostrukturnih parametara provedeno je i Rietveldovom metodom na temelju cijele difrakcijske slike. Plošno uprosječena veličina kristalita  $L_R$ , dobiveni iz cijele difrakcijske slike (svih difrakcijskih linija) za priređene uzorke ZM25–ZM500 dani su u tablici 13.

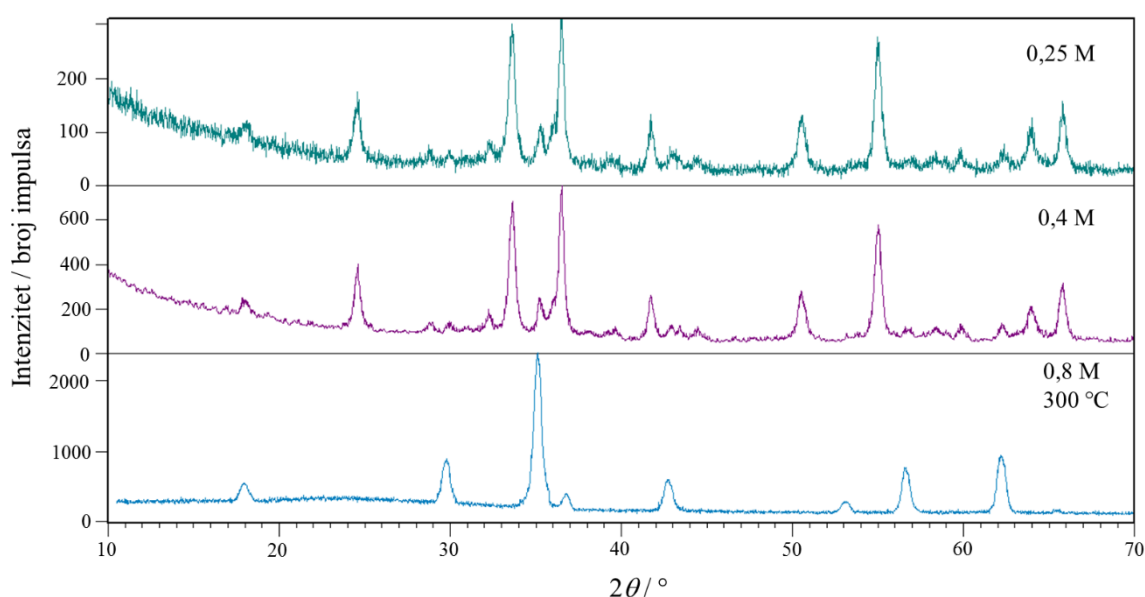
**Tablica 13.** Plošno uprosječena veličine kristalita i deformacija kristalne rešetke dobivene Rietveldovom metodom za priređene uzorke ZM25–ZM500.

	Veličina kristalita $L_R$ / nm	Deformacije $e$ / %
ZM25	50(1)	0,06(1)
ZM300	65(2)	0,05(1)
ZM400	80(3)	0,009(6)
ZM500	119(3)	0,008(5)

Na temelju rezultata proširenja difrakcijskih linija dobivenih dvjema metodama, Warren–Averbachovom i Rietveldovom metodom, primjećuje se da veličina kristalita raste s porastom temperature termičke obrade od  $\sim 50$  nm (25 °C) do  $\sim 120$  nm (500 °C) dok se prosječne vrijednosti maksimalnih deformacija smanjuju s 0,06 % (25 °C) do 0,008 % (500 °C). Ustanovljeni trend promjena veličina kristalita i deformacije rešetke uzorka  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  može se objasniti činjenicom da popuštanje uzoraka pri višim temperaturama pridonosi manjem broju različitih deformacija ili/i defekata unutar kristalne rešetke i samim time do neometanog pravilnijeg trodimenzijskog slaganja atoma rezultirajući opaženim porastom veličina kristalita.

### 4. 3. Strukturne i mikrostrukturne značajke $\text{NiMn}_2\text{O}_4$

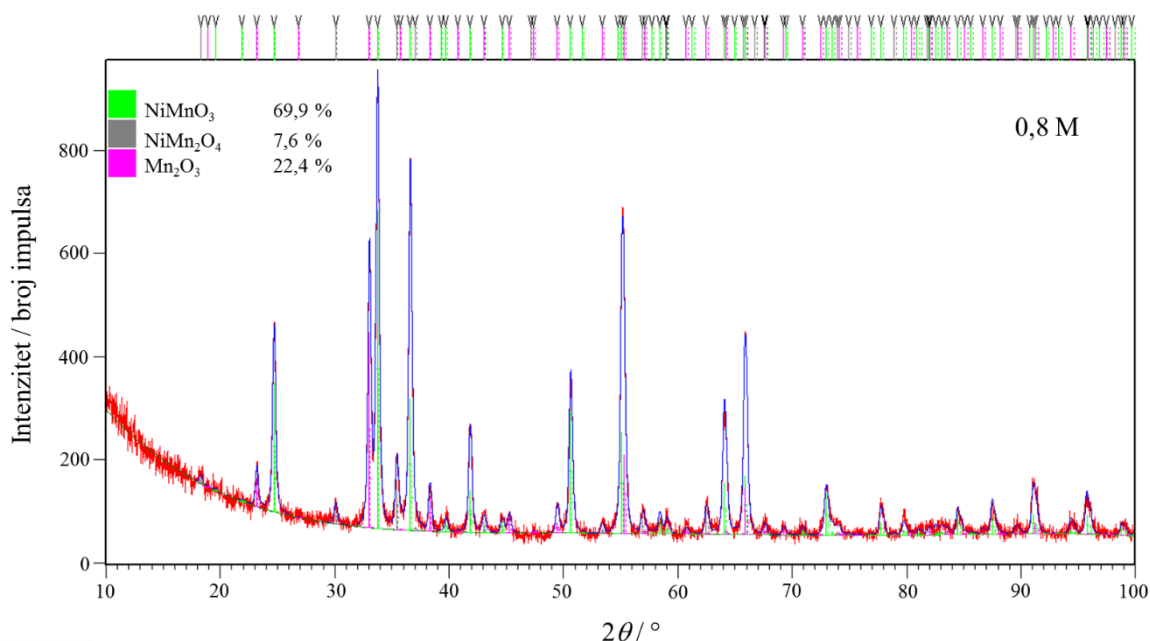
Za razliku od serija uzoraka  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ , čisti, jednofazni uzorak  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  nije bilo moguće prirediti precipitacijskom metodom pri sobnoj temperaturi iz odgovarajućih metalnih acetata neovisno o koncentraciji NaOH korištenoj za precipitaciju. Uzorci priređeni precipitacijom pomoću 0,2 i 0,4 M otopine NaOH sadržavali su dodatne nečistoće, kristalne faze  $\text{NiMnO}_3$  i  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , pored željene faze  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ . Slika 45 prikazuje difrakcijske snimke uzoraka priređenih precipitacijom uz pomoću 0,25 M NaOH (zeleno), 0,4 M NaOH (ljubičasto) te precipitacijom s 0,8 M NaOH ali uz dodatnu termičku obradu na 300 °C (plavo).



**Slika 45.** Utjecaj koncentracije NaOH i termičke obrade na fazni sastav priređenih uzorka.

Grafički prikaz kvantitativne fazne analize za uzorak dobiven pomoću 0,8 M otopine NaOH, bez dodatne termičke obrade, prikazana je na slici 46. Rietveldova metoda ukazala je kako uzorak sadrži 69,9(1) %  $\text{NiMnO}_3$ , 22,4(2) %  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  te 7,4(1) %  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ . Spoj  $\text{NiMnO}_4$  kristalizira u trigonskom sustavu u prostornoj grupi  $R\bar{3}$  s utočnjenim parametrima jedinične ćelije  $a = 4,9091(2)$  Å i  $c = 13,6097(5)$  Å,  $\gamma = 120^\circ$  (heksagonske osi). Druga dodatna faza  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  kristalizira za razliku od velikog broja oksida prijelaznih metala tipa  $\text{M}_2\text{O}_3$  koji kristaliziraju po strukturnom tipu korunda, u kubnom sustavu po biksibitnom strukturnom tipu, prostorne grupe  $Ia\bar{3}$ . Utočnjeni parametar jedinične ćelije iznosi  $a = 9,3964(1)$  Å.





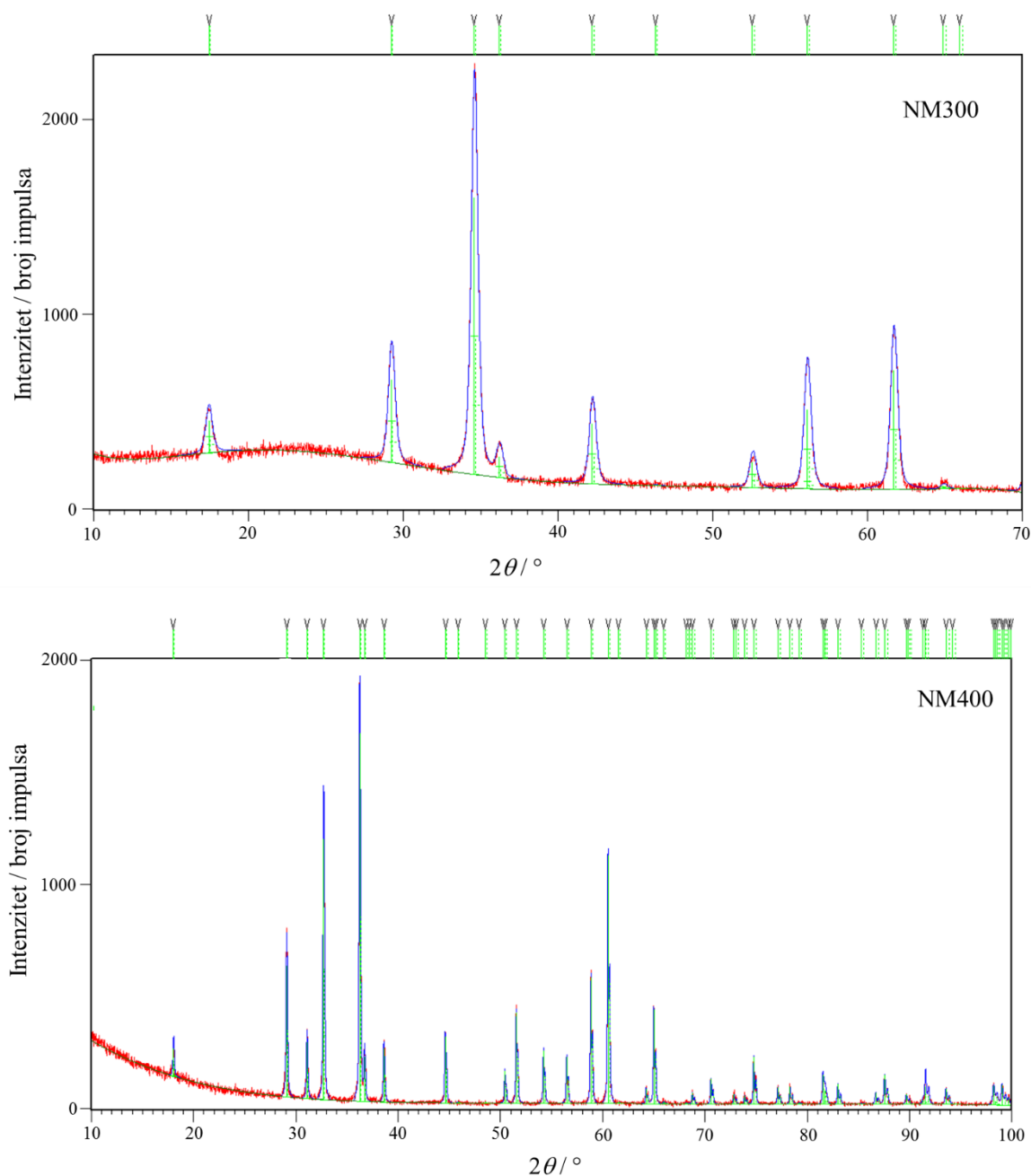
**Slika 46.** Grafički rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzorka priređenog precipitacijom pomoću 0.8 M otopine NaOH. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Položaji difrakcijskih linija  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  prikazani su sivim okomitim linijama, položaji  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  purpurnim okomitim linijama a položaji  $\text{NiMnO}_3$  zelenim okomitim linijama.

Da bi se ispitaio utjecaj temeprature termičke obrade na specifične značajke spinelne strukture  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  priređeni su i uzroci termički obrađeni pri 400 i 500 °C. Difrakcijske snimke pokazale su da svi ispitivani uzorci, NM300, NM400 i NM500, dobiveni termičkom obradom pri 300, 400 i 500 °C kristaliziraju u kubnom sustavu, u prostornoj grupi  $Fd\bar{3}m$ , u strukturnom tipu spinela. Uzimajući u obzir da bi prisutnost Jahn–Teller kationa  $\text{Mn}^{3+}$  ( $d^4$ ) u oktaedarskom ligandnom polju očekivano trebala uzrokovati značajnu tetragonsku distorziju. Već sama činjenica da  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  kristalizira u kubnom sustavu ukazuje da je nužno očekivati drugačiju raspodjelu kationa u  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  u usporedbi s dosad ispitivanim spinelnim sustavima  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ .

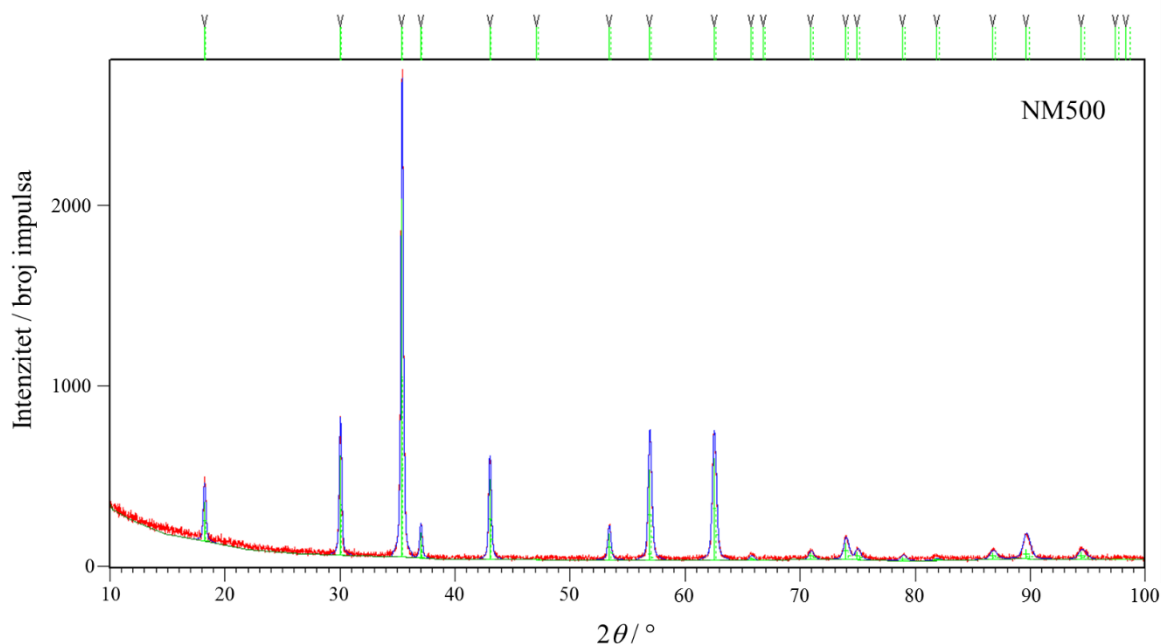
Iz difrakcijskih slika priređenih uzoraka NM300, NM400 i NM500 provedeno je određivanje i utočnjavanje parametra jedinične ćelije metodom dekompozicije cijele difrakcijske slike. Za razliku od dosad ispitivanih sustava  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ , parametar  $a$  jedinične ćelije priređenih uzoraka ne ovisi o temperaturi termičke obrade; parametar jedinične ćelije jednak je za sve priređene uzorke NM300–NM500 unutar standardne devijacije.

Za priređene uzorke NM300–NM500 izvršeno je utočnjavanje kristalnih struktura pomoću Rietveldove metode kako bi se pratile strukturne promjene uzrokovane promjenom kationske distribucije te odredio stupanj inverzije strukture u uzorcima. Grafički prikaz

Rietveldovog utočnjavanja za uzorke NM300, NM400 i NM500 prikazani su na slikama 47 i 48.



**Slika 47.** Grafički rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzoraka NM300 i NM400. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Položaji difrakcijskih linija  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  dani su zelenim okomitim linijama.



**Slika 48.** Grafički rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzorak NM500. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Položaji difrakcijskih linija  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  dani su zelenim okomitim linijama.

Utočnjavani su svi profilni parametri (faktor skale, poluširine, asimetrije, parametri oblika funkcije) i određeni strukturni parametri. S obzirom na to da su oba kationska položaja specijalni kristalografski položaji njihove koordinate nisu utočnjavane. Faktori zaposjednuća utočnjavani su uz ograničenje da ukupan zbroj faktora zaposjednuća za sve katione na istom kristalografskom položaju mora iznositi 1. Koordinate kisikovog aniona nalaze se na općem položaju  $32h$  te su slobodno utočnjavane. Utočnjavanje temperaturnih faktora iona koji dijele isto kationsko mjesto provedeno je uz pretpostavku/ograničenje da kationi na istom mjestu imaju istu vrijednost temperaturnog faktora. Kao pouzdan rezultat prihvaćen je onaj s minimalnom vrijednosti faktora  $R_{wp}$ . Rezultati utočnjavanja za uzorke NM300–NM500 prikazani su u tablici 14 te pokazuju da se struktura  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  ne mijenja, barem ne značajno, s promjenom temperature termičke obrade, za razliku od serija  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ . Svi uzorci NM300–NM500 pokazuju izuzetno velik parametar inverzije koji iznosi 93 % (za NM300), te 92 % za NM400 i NM500. Tablica 14 sadrži utočnjene strukturne parametre: parametre jedinične ćelije, zaposjednuća kationskih položaja, koordinate kisikovih atoma, temperaturne parametre i parametre usklađenosti dobivene Rietveldovim utočnjavanjem za uzorke NM300, NM400 i NM500.

**Tablica 14.** Rezultati dekompozicije i Rietveldovog utočnjavanja cijele difrakcijske slike za uzorke NM300–NM500.

		NM300	NM400	NM500
Parametar jedinične ćelije / Å	<i>a</i>	8,3894(1)	8,3895(1)	8,3894(2)
Zaposjednuća kationskih položaja	A–mjesto	Ni <sub>0,07</sub> Mn <sub>0,93</sub>	Ni <sub>0,08</sub> Mn <sub>0,92</sub>	Ni <sub>0,08</sub> Mn <sub>0,92</sub>
	B–mjesto	Ni <sub>0,93</sub> Mn <sub>1,07</sub>	Ni <sub>0,92</sub> Mn <sub>1,08</sub>	Ni <sub>0,92</sub> Mn <sub>1,08</sub>
Koordinate kisikovih atoma	<i>x</i> (O)	0,2358(1)	0,2360(2)	0,2359(1)
Temperaturni parametri / Å <sup>2</sup>	<i>B</i> <sub>iso</sub> (A)	0,23(1)	0,26(2)	0,23(1)
	<i>B</i> <sub>iso</sub> (B)	0,47(1)	0,48(2)	0,53(1)
	<i>B</i> <sub>iso</sub> (O)	1,00(4)	1,1(1)	0,99(8)
Parametri usklađenosti / %	<i>R</i> <sub>p</sub>	4,31	4,53	4,23
	<i>R</i> <sub>wp</sub>	5,76	5,48	5,12

Nakon provedene strukturne analize na uzorcima NM300–NM500 može se zaključiti da postoji određena granica količine Mn<sup>3+</sup> kationa na oktaedarskim položajima, koja je nužna da bi došlo do tetragonske distorzije rešetke. Očito da izuzetno visoka inverznost rešetke NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (~ 92 %) za posljedicu ima nedovoljan broj kationa Mn<sup>3+</sup> koji pokazuju Jahn–Tellerov efekt na oktaedarskim položajima stoga NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kristalizira u kubnom sustavu za razliku od CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> koji kristaliziraju u tetragonskom. Također, važno je primjetiti da se za razliku od CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, struktura NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se ne mijenja u ovisnosti o temperaturi termičke obrade. Razlog takvom ponašanju izrazita je sklonost kationa Ni<sup>2+</sup> za ugradnjom u oktaedarsko okruženje uslijed značajne energije stabilizacije u oktaedarskom nego u tetraedarskom polju. To znači da su razlozi intrinzični prirodi Ni<sup>2+</sup> kationa zaslužni za kationsku distribuciju a time i neovisni o uvjetima sinetze.

Pored strukturnih značajki koje nisu pokazale ovisnost o temperaturi termičke pripreme, ispitivan je i utjecaj temperature na promjene mikrostrukture priređenih uzoraka analizom proširenja difrakcijskih linija pomoću Warren–Averbachove (WA), Williamson–Hallove (WH) i Rietveldove metode. Tablica 15 i tablica 16 daju informacije o difrakcijskim linijama koje su korištene tijekom Warren–Averbachove analize i Williamson–Hallove metode te o uvjetima Stokesove dekonvolucije.

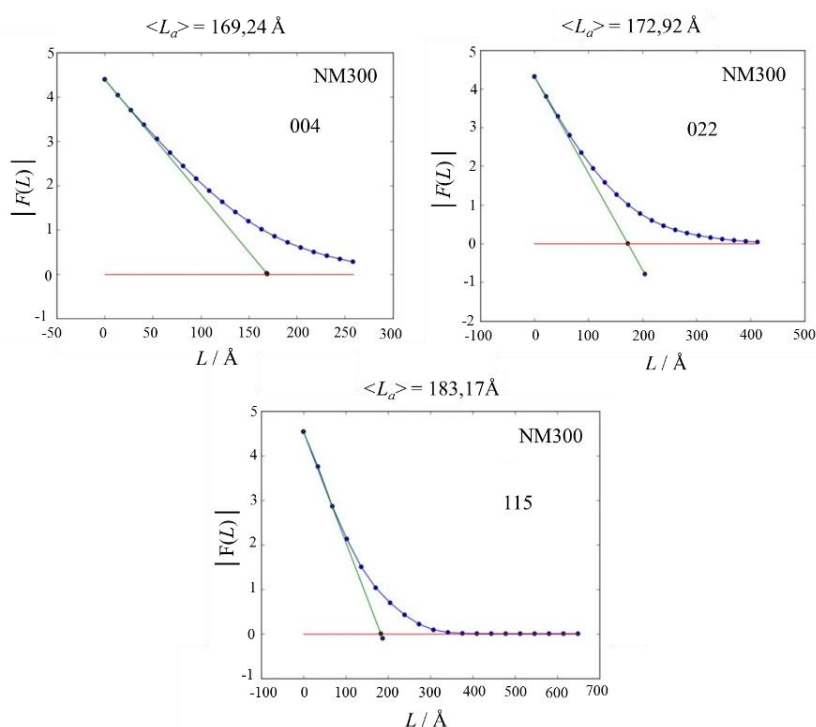
**Tablica 15.** Difrakcijske linije  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  i standarda korištene u Stokesovoj dekonvoluciji i WA metodi.

Difrakcijska linija uzorka korištena u WA metodi		Difrakcijska linija standarda korištena za Stokesovu dekonvoluciju	
<i>hkl</i>	$2\theta / ^\circ$	<i>hkl</i>	$2\theta / ^\circ$
022	30,02	111	28,44
004	43,01	220	47,31
115	56,9	311	56,13

**Tablica 16.** Difrakcijske linije  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  i standarda korištene u Stokesovoj dekonvoluciji i WH metodi.

Difrakcijska linija uzorka korištena u WH metodi		Difrakcijska linija standarda korištena za Stokesovu dekonvoluciju	
<i>hkl</i>	$2\theta / ^\circ$	<i>hkl</i>	$2\theta / ^\circ$
022	30,02	111	28,44
113	35,37	111	28,44
004	43,01	220	47,31
224	53,52	220	47,31
044	62,50	311	56,13

Grafički prikaz određivanja efektivne veličine kristalita za uzorak NM300 pomoću Warren–Averbachove analize za difrakcijske linije 022, 004 i 115 dani su na slici 49.

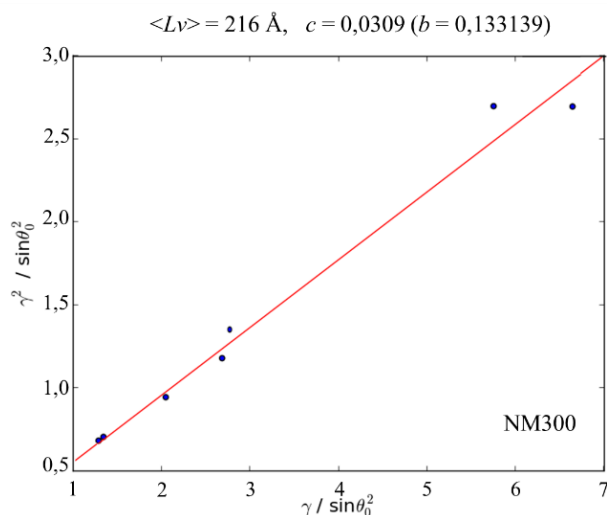
**Slika 49.** Fourierovi koeficijenti čistog difrakcijskog profila za uzorak NM300 dani su plavim krugovima. Tangenta u nultom Fourierovom koeficijentu dana je zelenom linijom. Sjecište tangente s ordinatom (dana crvenom linijom) predstavlja efektivnu veličinu kristalita dobivenu pomoću Warren–Averbachove analize za difrakcijske linije 022, 004 i 115.

Rezultati Warren–Averbachove analize, plošno uprosječena veličina kristalita  $L_{WA}$ , pomoću difrakcijskih linija 022, 004 i 115 za sve priređene uzorke NM300–NM500 dani su u tablici 17.

**Tablica 17.** Veličine kristalita dobivene WA metodom na temelju tri difrakcijske linije za priređene uzorke NM300–NM500.

Uzorak	Veličina kristalita $L_{WA}$ / nm		
	022	004	115
NM300	17,2(1)	16,9(2)	18,3(1)
NM400	60,9(1)	65,1(1)	63,1(1)
NM500	81,1(1)	79,7(1)	85,6(3)

Grafički prikaz rezultata određivanja volumno uprosječene veličine kristalita i naprezanja kristalne rešetke za uzorak NM300 pomoću Williamson–Hallove analize koristeći difrakcijske linije 022, 113, 004, 224 te 044 dani su na slici 50.



**Slika 50.** Williamson–Hallov graf konstruiran pomoću difrakcijskih linija 022, 113, 004, 224 te 044 za uzorak NM300.

Numerički rezultati Williamson–Hallove analize, volumno uprosječena veličina kristalita  $L_{WH}$  i naprezanje kristalne rešetke  $e$ , na temelju difrakcijskih linija 022, 113, 004, 224 te 044 za sve priređene uzorke NM300–NM500 dani su u tablici 18.

**Tablica 18.** Veličine kristalita i deformacija kristalne rešetke dobivene WHmetodom za priređene uzorke NM300–NM500.

	Veličina kristalita $L_{WH}$ / nm	Deformacije $e$ / %
NM300	21,6(1)	0,031(3)
NM400	85,1(1)	0,011(1)
NM500	101,4(3)	0,002(1)

Za sve priređene uzorke također je provedena analiza proširenja pomoću Rietveldove metode. Određeni strukturni parametri držani su konstantnim u ponovljenom utočnjavanju što je omogućilo točnije određivanje parametara profilne pseudo-Voightove funkcije iz kojih se izvode mikrostrukturni parametri. Plošno uprosječena veličina kristalita  $L_R$ , dobivena iz cijele difrakcijske slike (svih difrakcijskih linija) za priređene uzorke NM300–NM500 dani su u tablici 19.

**Tablica 19.** Veličine kristalita i deformacija kristalne rešetke dobivene Rietveldovom metodom za priređene uzorke NM300–NM500.

	Veličina kristalita $L_R$ / nm	Deformacije $e$ / %
NM300	16,1(1)	0,055(1)
NM400	59,2(2)	0,027(2)
NM500	86,0(4)	0,003(1)

Očekivano, površinski uprosječena vrijednosti dobivene WA i Rietveldovom metodom su u izuzetnom slaganju dok za točno određenu volumno uprosječena vrijednost dobivenu WH metodom mora vrijediti sljedeća relacija:

$$1,5 \leq \frac{L_v}{L_a} \leq 2,5$$

gdje  $L_v$ , odnosno  $L_a$ , označavaju volumno i površinski uprosječenu veličinu kristalita.

Primjećuje se da veličina kristalita raste s porastom temperature termičke obrade od vrlo malih kristalita u nano režimu  $\sim 16$  nm (300 °C) do  $\sim 80$  nm (500 °C) dok se prosječne vrijednosti maksimalnih deformacija smanjuju. Ovo ponašanje može se objasniti slično kao i u slučaju  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ : termička obrada uzoraka pri višim temperaturama pridonosi manjem broju različitih deformacija unutar kristalne rešetke dovodeći do neometanog pravilnijeg trodimenzijskog slaganje atoma što rezultira opaženim porastom veličina kristalita.



#### 4. 4. Strukturne značajke $\text{CdMn}_2\text{O}_4$

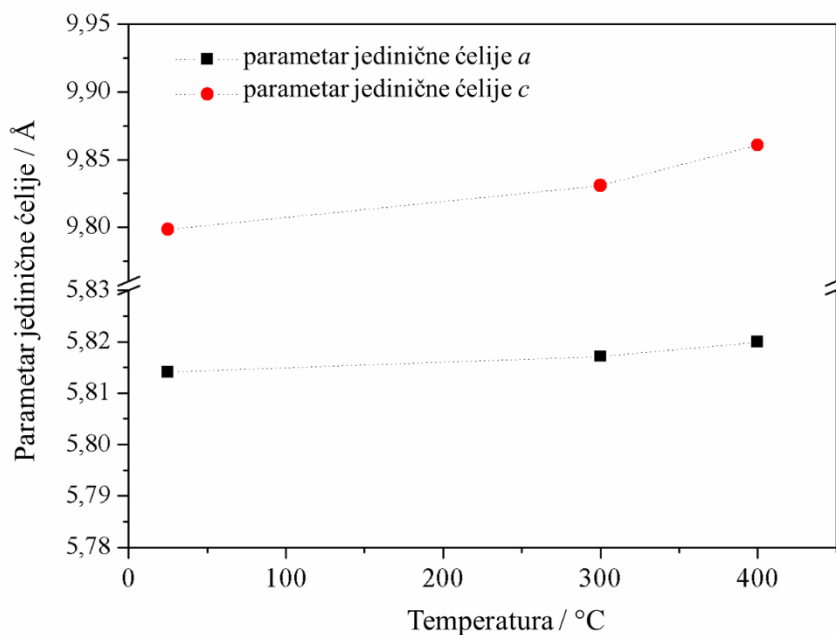
Priređeni uzorci  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  strukturno su okarakterizirani pomoću rendgenske difrakcije u polikristalu. S obzirom da je tijekom istraživanja serija uzorka  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  zaključeno da optimalna koncentracija NaOH za pripravu Mn–spinelna iznosi 0,8 M, sinteza  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  također je provedena pod istim sintetskim uvjetima.

Difrakcijske snimke su pokazale da svi ispitivani uzorci, dobiveni pri sobnoj temperaturi, CDM25, te dobiveni termičkom obradom pri 300, 400 i 500 °C, kristaliziraju u tetragonskom sustavu (prostorna grupa  $I4_1/amd$ ) po strukturom tipu spinela. Priređeni uzorci CDM25, CDM300 i CDM400 su jednofazni tj. nisu primijećene dodatne kristalne faze dok uzorak termički obrađen na 500 °C sadrži 3,1(1) % CdO. Iz difrakcijskih slika priređenih uzoraka CDM25, CDM300 i CDM400 provedeno je određivanje i utočnjavanje parametra jedinične ćelije. Parametri  $a$  i  $c$  jedinične ćelije priređenih uzoraka ovise o temperaturama termičke obrade; parametri rastu s povišenjem temperature termičke obrade. Promjene parametra jedinične ćelije  $a$  i  $c$  u ovisnosti o temperaturi termičke obrade uzoraka prikazani su na slici 51. U tablici 20 dane su vrijednosti parametra jedinične ćelije  $a$  i  $c$  za uzorke CDM25–CDM400.

**Tablica 20.** Parametri jedinične ćelije  $a$  i  $c$  za uzorke CDM25–CDM500.

Uzorak	Parametar $a$ / Å	Parametar $c$ / Å
CDM25	5,8141(2)	9,7984(2)
CDM300	5,8171(1)	9,8307(2)
CDM400	5,8199(1)	9,8607(3)

Porast parametra jedinične ćelije ukazuje na strukturne promjene, promjene duljina veza i/ili kutova između atoma, unutar jedinične ćelije  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  uzrokovane temperaturom. Promjene duljina veza koje su uzrokovale povećanje parametra jedinične ćelije rezultat su promjene raspodjele kationa unutar spinelne strukture s promjenom u termičkoj obradi uzoraka.



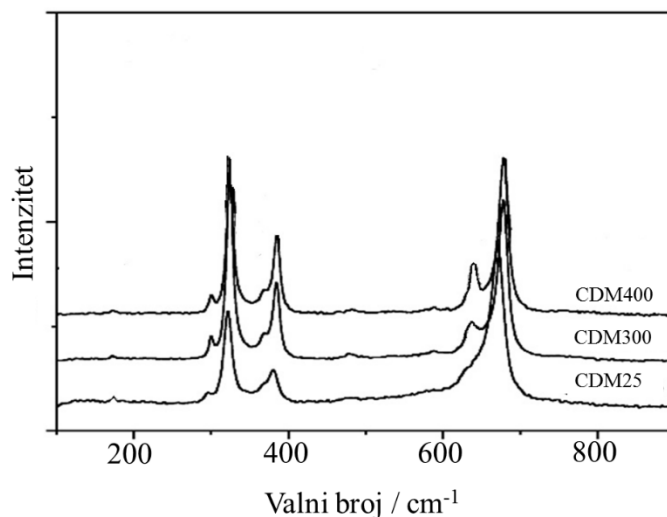
**Slika 51.** Promjena parametara *a* i *c* jedinične ćelije  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  u ovisnosti o temperaturi termičke obrade.

Kristalni ionski radijusi za katione Cd i Mn, u različitim oksidacijskim stanjima, u tetraedarskoj i oktaedarskoj koordinaciji dani u tablici 21.

**Tablica 21.** Kristalni ionski radijusi kationa Cd i Mn u tetraedarskoj i oktaedarskoj koordinaciji.

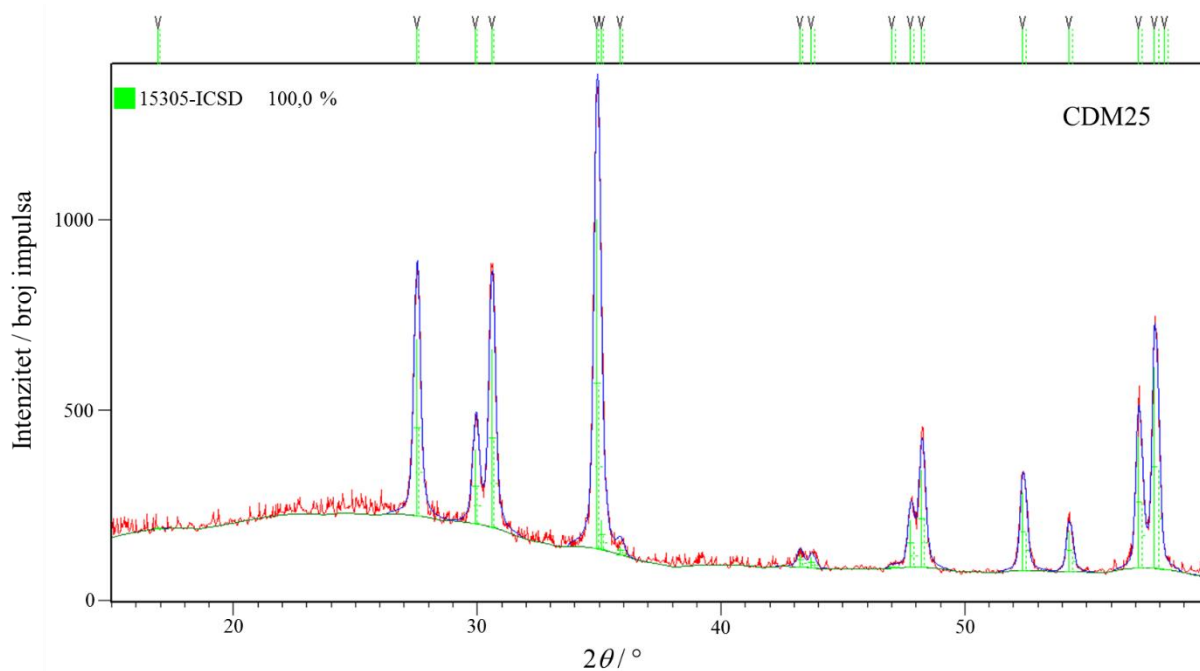
Koordinacija	Kristalni ionski radijus / Å			
	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Mn}^{3+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}^{4+}$
IV	0,92	-	0,8	0,53
VI	1,09	0,785	0,97	0,67

Iz tablice veličina kristalnih ionskih radijusa može se zaključiti da bi zamjena manjeg kationa  $\text{Mn}^{3+}$  većim kationom  $\text{Cd}^{2+}$  na oktaedarskim položajima uzrokovala povećanje oktaedarskih duljina veza, te posljedično, povećanje parametra jedinične ćelije. Prije rasprave o promjeni duljina veza uzrokovanih promjenom temperature termičke obrade bilo je potrebno ustanoviti točna oksidacijska stanja pojedinih kationa u različitim koordinacijama te su stoga uzorci CDM25–CDM400 okarakterizirani pomoću Ramanove spektroskopije.

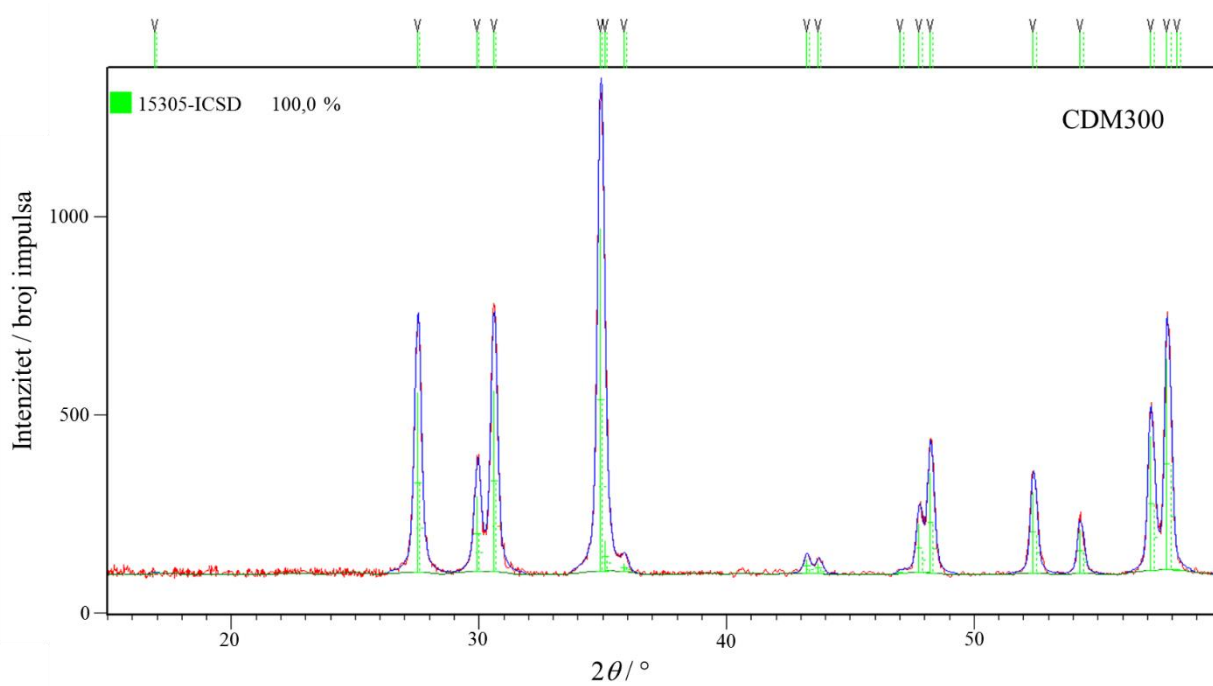


**Slika 52.** Ramanovi spektri visoke rezolucije za uzorke CDM25–CDM400 u području  $150\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ .

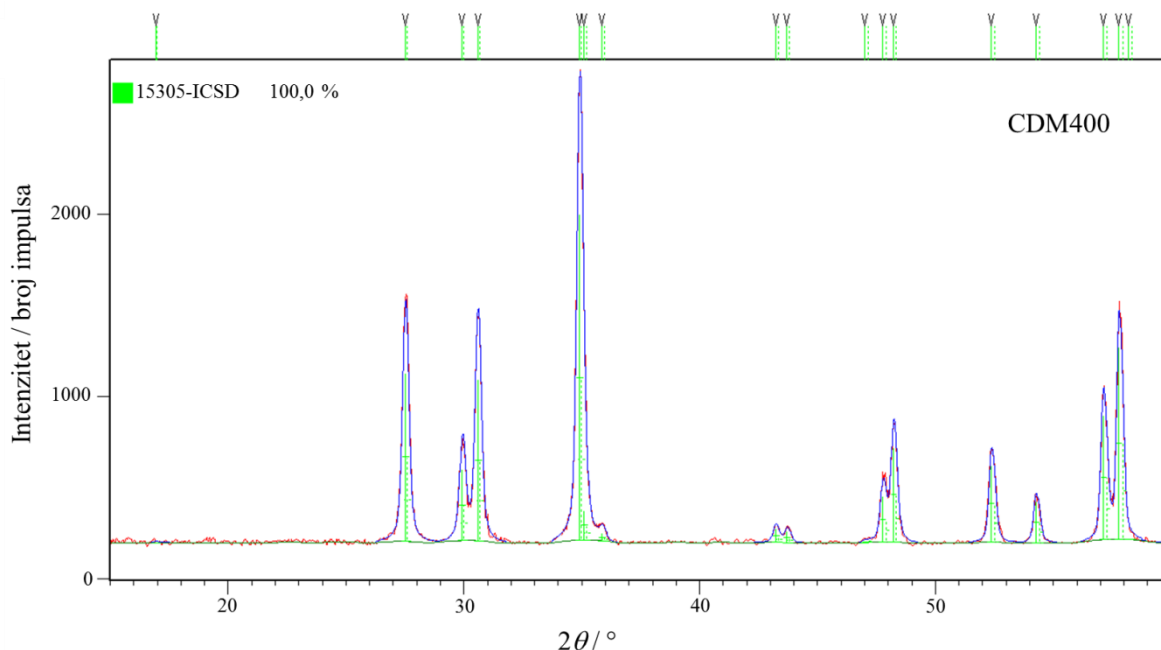
U niskofrekventnom području Ramanova vrpca pri  $\sim 190\text{ cm}^{-1}$  odgovara istezanju  $\text{Cd}^{2+}\text{--O}$  u tetraedrima  $\text{CdO}_4$ . Intenzitet vrpce smanjuje se s povišenjem temperature termičke obrade što je posljedica prijelaza određenog broja  $\text{Cd}^{2+}$  iona s tetraedarskih mjesta. Vibracijska vrpca koja odgovara istezanju  $\text{Mn}^{2+}\text{--O}$  veza u  $\text{MnO}_4$  tetraedru<sup>41</sup> na  $\sim 295\text{ cm}^{-1}$  postaje intenzivnija s porastom temperature termičke obrade do  $400\text{ }^\circ\text{C}$  što ukazuje na povećanje broja  $\text{Mn}^{2+}$  kationa na tetraedarskim mjestima s porastom temperature termičke obrade. Očekivano, količina  $\text{Mn}^{3+}$  kationa na oktaedarskim mjestima se smanjuje. Vrpca na  $625\text{ cm}^{-1}$  odgovara istezanju  $\text{Mn}^{4+}\text{--O}$  veza u oktaedarskom okruženju. Intenzitet spomenute vrpce postaje sve izraženiji s porastom temperature termičke obrade do  $400\text{ }^\circ\text{C}$  što ukazuje na povećanje broja  $\text{Mn}^{4+}$  kationa. Pojava vibracijskih vrpca koje odgovaraju  $\text{Mn}^{4+}$  kationima u oktaedarskom okruženju očekivana je uzimajući u obzir zahtjev očuvanja naboja s obzirom da su primijećene vrpce  $\text{Mn}^{2+}\text{--O}$  (iz  $\text{MnO}_4$  tetraedara) koje nastaju kao posljedica redukcije  $\text{Mn}^{3+}$  u  $\text{Mn}^{2+}$ . Na temelju Ramanove spektroskopije predložen je sljedeći strukturni model:  $\text{tetr}[\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x^{2+}]\text{okt}[\text{Mn}_{2-2x}\text{Mn}_x^{3+}\text{Cd}_x^{2+}\text{Mn}_x^{4+}]\text{O}_4$  te je isti korišten kao početni strukturni model u Rietveldovom utočnjavanju uzorka CDM25–CDM400. Dakle, kao početni strukturni model korištena je kristalna struktura u kojem se  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  nalazi na tetraedarskim mjestima a  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  te  $\text{Cd}^{2+}$  na oktaedarskim mjestima. Za priređene uzorke CDM25–CDM400 izvršeno je utočnjavanje kristalnih struktura pomoću Rietveldove metode kako bi se pratile strukturne promjene uzrokovane promjenom kationske distribucije te odredio stupanj inverzije strukture u uzorcima. Grafički prikaz rezultata Rietveldovog utočnjavanja za uzorke CDM25–CDM500 prikazani su na slikama 53, 54, 55 i 56.



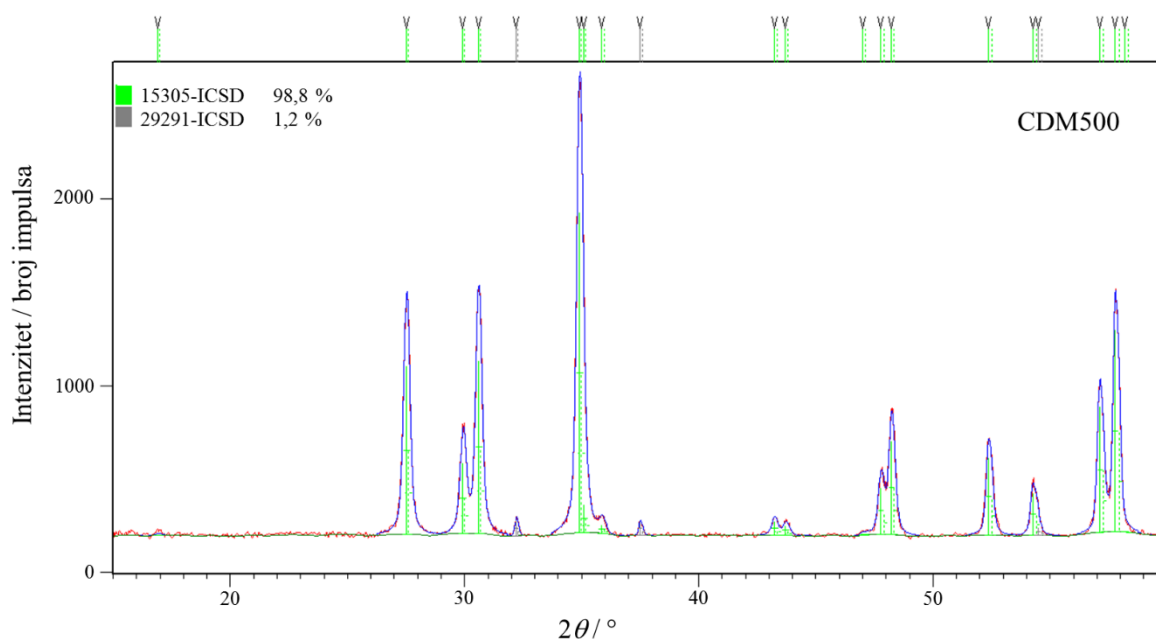
**Slika 53.** Grafički rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzorka CDM25. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Zelenim okomitim linijama prikazanu su difrakcijske linije  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$ .



**Slika 54.** Grafički rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzorka CDM300. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Zelenim okomitim linijama prikazanu su difrakcijske linije  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$ .



**Slika 55.** Grafički rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzorka CDM400. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Zelenim okomitim linijama prikazanu su difrakcijske linije  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$ .



**Slika 56.** Grafički rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzorka CDM500. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Zelenim okomitim linijama prikazanu su difrakcijske linije  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  dok sive okomite linije predstavljaju položaje  $\text{CdO}$ .

Utočnjavani su svi profilni parametri (faktor skale, poluširine, asimetrije, parametri oblika funkcije) i određeni strukturni parametri. S obzirom na to da su oba kationska položaja specijalni kristalografski položaji njihove koordinate nisu utočnjavane. Faktori zaposjednuća utočnjavani su uz ograničenje da ukupan zbroj faktora zaposjednuća za sve katione na istom kristalografskom

položaju mora iznositi 1. Kisikovi anioni nalaze se na općem položaju  $16h$  te su slobodno utočnjavane. Utočnjavanje temperaturnih faktora iona koji dijele isto kationsko mjesto provedeno je uz pretpostavku/ograničenje da kationi na istom mjestu imaju istu vrijednost temperaturnog faktora. Kao pouzdan rezultat prihvaćen je onaj s minimalnom vrijednosti faktora  $R_{wp}$ . Numerički rezultati Rietveldovog utočnjavanja za uzorke CDM25–CDM400 prikazani su u tablici 22 koja sadrži utočnjene strukturne parametre: parametre jedinične ćelije, zaposjednuća kationskih položaja, koordinate kisikovih atoma, temperaturne parametre i parametre usklađenosti dobivene Rietveldovim utočnjavanjem za uzorke CDM25, CDM300, CDM400.

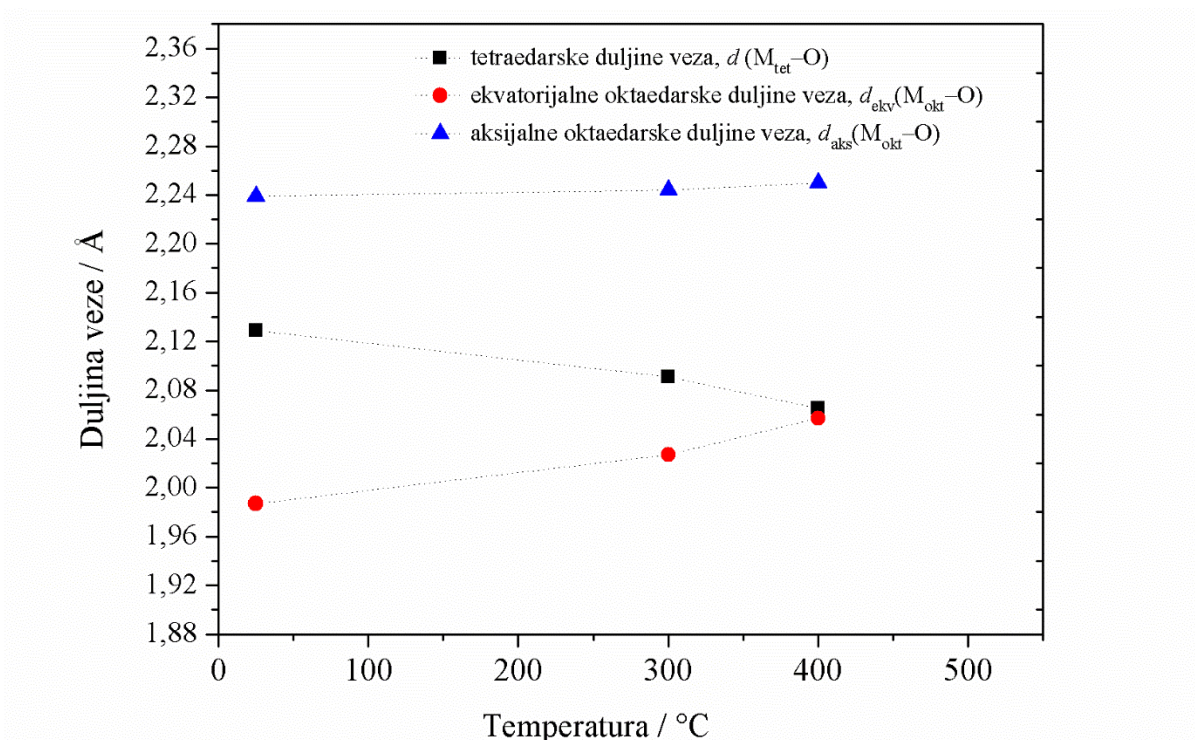
**Tablica 22.** Rezultati dekompozicije i Rietveldovog utočnjavanja cijele difrakcijske slike za uzorke CDM25–CDM400.

		CDM25	CDM300	CDM400
Parametri jedinične ćelije / Å	$a$	5,8141(1)	5,8171(3)	5,8199(1)
	$c$	9,7984(3)	9,8307(3)	9,8607(2)
Zaposjednuća kationskih položaja	A–mjesto	$\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}$	$\text{Cd}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}$	$\text{Cd}_{0,86}\text{Mn}_{0,14}$
	B–mjesto	$\text{Cd}_{0,04}\text{Mn}_{1,96}$	$\text{Cd}_{0,07}\text{Mn}_{1,93}$	$\text{Cd}_{0,14}\text{Mn}_{1,86}$
Koordinate kisikovih atoma	$y(\text{O})$	0,2167(1)	0,2401(2)	0,2469(1)
	$z(\text{O})$	0,3969(2)	0,3941(2)	0,3940(2)
Temperaturni parametri / Å <sup>2</sup>	$B_{\text{iso}}(\text{A})$	0,25(1)	0,34(2)	0,41(1)
	$B_{\text{iso}}(\text{B})$	0,28(1)	0,36(1)	0,51(1)
	$B_{\text{iso}}(\text{O})$	0,74(6)	0,88(3)	0,81(1)
Parametri usklađenosti / %	$R_p$	4,60	4,33	4,21
	$R_{wp}$	5,55	5,21	4,99

Iako su faktori zaposjednuća kationskih položaja utočnjavani tijekom Rietveldovog utočnjavanja, kao i u slučaju za  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ , promjene u duljinama veza (računatih iz utočnjenih koordinata i parametra jedinične ćelije) smatraju se pouzdanijom informacijom za praćenje strukturnih promjena uzrokovanim različitim temperaturama termičke obrade. U tablici 23 dane su duljine tetraedarskih  $d(\text{M}_{\text{tetr}}\text{--O})$  i oktaedarskih  $d(\text{M}_{\text{okt}}\text{--O})$  veza za uzroke CDM25–CDM400. Slika 57 prikazuje promjene tetraedarskih i oktaedarskih duljina veza s promjenom temperature termičke obrade.

**Tablica 23.** Duljine tetraedarskih  $d(M_{\text{tet}}-\text{O})$  i oktaedarskih  $d(M_{\text{okt}}-\text{O})$ , veza za uzroke CDM25–CDM400.

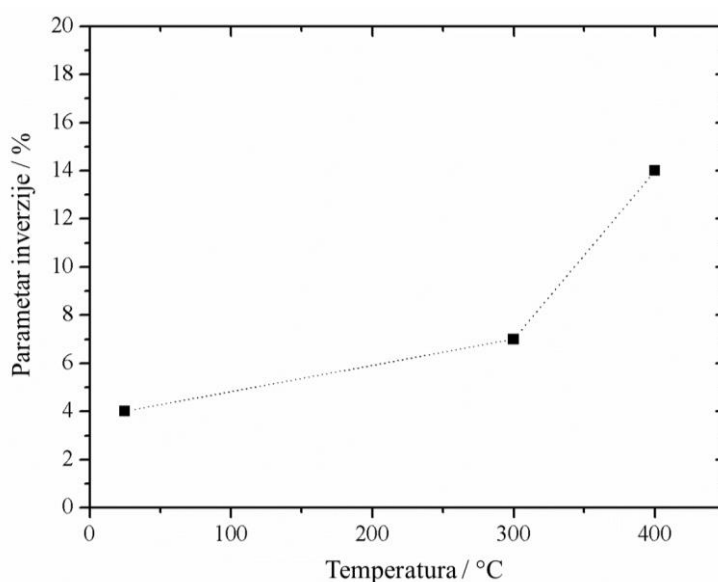
Uzorak	$d(M_{\text{tet}}-\text{O}) / \text{\AA}$	$d(M_{\text{okt}}-\text{O})_{\text{aks}} / \text{\AA}$	$d(M_{\text{okt}}-\text{O})_{\text{ekv}} / \text{\AA}$
CDM25	2,129(1)	1,987(1)	2,239(2)
CDM300	2,091(1)	2,027(2)	2,444(1)
CDM400	2,065(1)	2,057(2)	2,250(1)

**Slika 57.** Promjene tetraedarskih i oktaedarskih duljina veza s promjenom temperature termičke obrade za uzorke CDM25–CDM400.

Uočeno smanjenje međuatomskih udaljenosti metal–kisik unutar tetraedara,  $d(M_{\text{tet}}-\text{O})$ , od 2,129(1) Å (za uzorak CDM25) do 2,065(1) Å (za uzorak CDM400), rezultat je termički uzrokovane zamjene većeg  $\text{Cd}^{2+}$  s manjim  $\text{Mn}^{2+}$  kationima na A–mjestu spinelne strukture. Istovremeno oktaedarska B–mjestu postaju djelomično zauzeta od strane  $\text{Cd}^{2+}$  na račun Mn kationa koji su zaposjednuli tetraedarske položaje no, očekivano (i potvrđeno Ramanovom spektroskopijom), sa svrhom održavanja naboja, dio  $\text{Mn}^{3+}$  kationa se oksidira u oksidacijsko stanje +IV. Uzimajući u obzir da se  $\text{Mn}^{4+}$  kation i  $\text{Cd}^{2+}$  kation u istom broju ugrađuju na oktaedarski položaj, utjecaj njihove ugradnje može se promatrati kao ugradnja kationa efektivnog radijusa  $(1,09 \text{ \AA} + 0,67 \text{ \AA})/2 = 0,88 \text{ \AA}$  što upravo odgovara uočenom povećanju međuatomskih udaljenosti unutar oktaedra od  $d_{\text{aks}}(M_{\text{okt}}-\text{O}) = 2,239(2)$  i  $d_{\text{ekv}}(M_{\text{okt}}-\text{O}) = 1,987(1)$  Å za uzorak CDM25 do  $d_{\text{aks}}(M_{\text{okt}}-\text{O}) = 2,250(1)$  i  $d_{\text{ekv}}(M_{\text{okt}}-\text{O}) = 2,057(2)$  Å za uzorak



CDM400. Ustanovljene promjene u međuatomskim udaljenostima s promjenom temperature pružaju i objašnjenje promjena parametra jedinične ćelije s promjenom temperature; upravo povećanje međuatomskih udaljenosti metal–kisik u oktaedru uzrokuju opažen porast parametra jedinične ćelije. S obzirom da je u strukturi tipa spinela broj tetraedara  $M_{\text{tet}}O_4$  dvostruko manji od broja oktaedara  $M_{\text{okt}}O_6$  očekivano je da se upravo promjene u oktaedarskim duljinama veza direktno reflektiraju na promjene u parametrima jedinične ćelije tim više što su upravo one paralelene s bridovima jedinične ćelije (aksijalne  $M_{\text{okt}}\text{--}O$  veze paralelne s osi  $a$  a ekvatorijalne  $M_{\text{okt}}\text{--}O$  veze s osi  $c$ ) za razliku od tetraedarskih duljina veza koje s bridovima jedinične ćelije čine kut  $\sim 50^\circ$ . Iznosi stupnja inverzije određeni su utočnjavanjem zaposjednuća pojedinih kationskih položaja i također su u skladu sa stupnjem inverzije određenim na temelju promjena u duljinama veza a prikazani su na slici 58.



**Slika 58.** Stupanj inverzije u ovisnosti o temperaturi termičke obrade u uzorcima  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$ .

Konstantni rast stupnja inverzije s porastom temperature termičkog tretmana nije neočekivan ukoliko se uzme u obzir sklonost  $\text{Mn}^{4+}$  kationa za ugradnjom na oktaedarskim položajima uslijed značajne energije stabilizacije spomenutog kationa. Maksimalna vrijednost postignuta termičkom obradom pri  $400^\circ\text{C}$  iznosi 14 % i može se zaključiti da do takvog umjerenog iznosa inverzije dolazi zbog „nemotiviranosti“  $d^{10} \text{Cd}^{2+}$  kationa za transfer s tetraedarskog na oktaedarsko mjesto.

Određivanje mikrostrukturnih parametara za priređene uzorke provedeno je i Rietveldovom metodom na temelju cijele difrakcijske slike. Plošno uprosječna veličina

kristalita  $L_R$ , i deformacija kristalne rešetke,  $e$ , za priređene uzorke CDM25–CDM500 prikazani su u tablici 24.

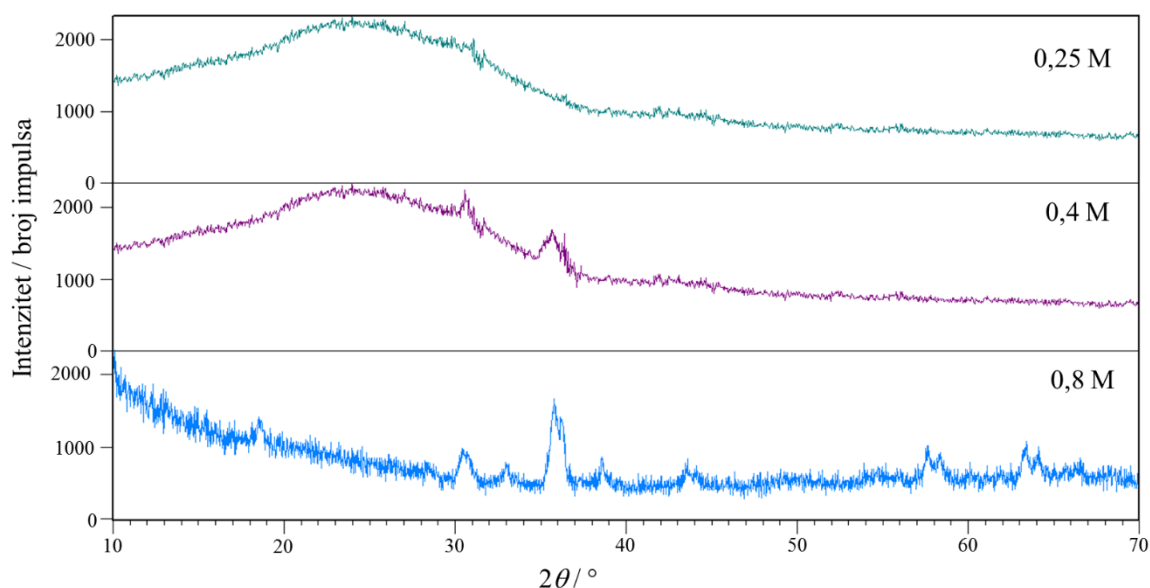
**Tablica 24.** Plošno usrednjene veličine kristalita i deformacija kristalne rešetke dobivene Rietveldovom metodom za priređene uzorke CDM25–CDM500.

	Veličina kristalita $L_R$ / nm	Deformacije $e$ / %
CDM25	32(1)	0,05(1)
CDM300	40(2)	0,04(1)
CDM400	51(3)	0,007(6)
CDM500	62(3)	0,006(5)

Slično kao i za sustave  $ZnMn_2O_4$  i  $NiMn_2O_4$ , veličina kristalita za seriju uzoraka  $CdMn_2O_4$  raste s porastom temperature termičke obrade od  $\sim 30$  nm ( $25^\circ\text{C}$ ) do  $\sim 60$  nm ( $500^\circ\text{C}$ ) dok se prosječne vrijednosti maksimalnih deformacija smanjuju s 0,05 % za uzorak termički obrađen pri  $25^\circ\text{C}$  do 0,006 % za uzorak obrađen pri  $500^\circ\text{C}$ . Progresivni rast kristalita s porastom temperature obrade posljedica je termički izazvanog smanjenja deformacija i defekata unutar kristalne rešetke što je omogućilo pravilan rast kristalita.

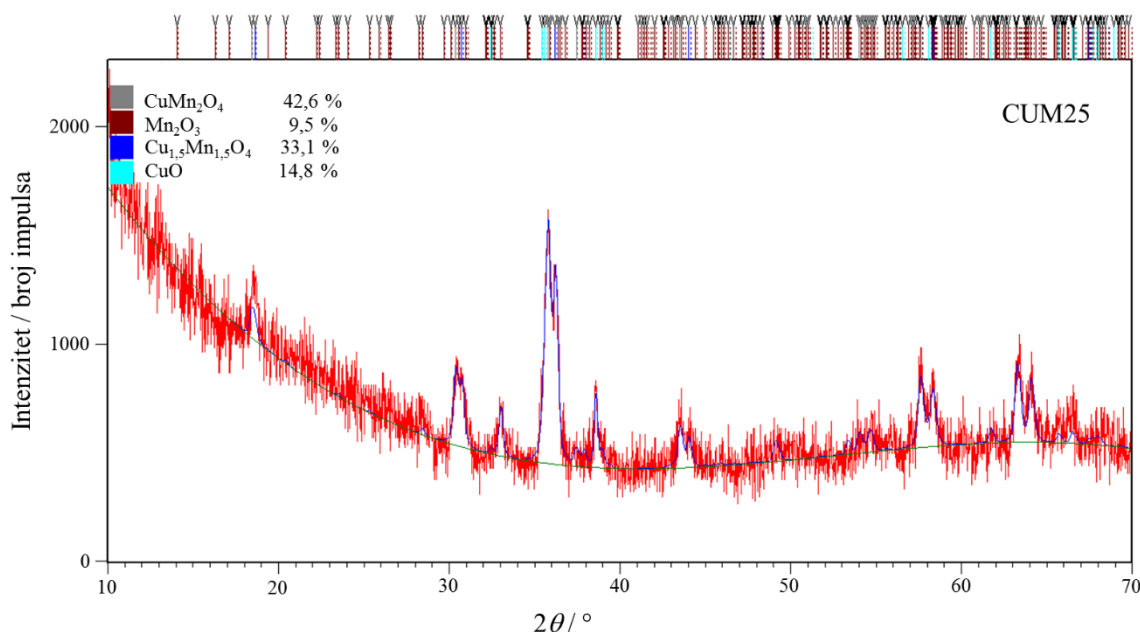
#### 4. 5. Strukturne značajke $\text{CuMn}_2\text{O}_4$

Za razliku od serija uzoraka  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  gdje je jednofazni uzorak priređen pomoću 0,8 M otopine NaOH bez termičke obrade te serije uzoraka  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  gdje je termička obrada bila nužna za postizanje jednofaznih uzoraka, čisti, jednofazni uzorak  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  nije bilo moguće prirediti neovisno o uvjetima priprave. Uzorci priređeni precipitacijom pomoću 0,25 i 0,4 M otopine NaOH bili su amorfni te tek s povećanjem koncentracije NaOH na 0,8 M dobiveni su uzorci koji sadržavaju značajniji udio kristalne faze (slika 59).



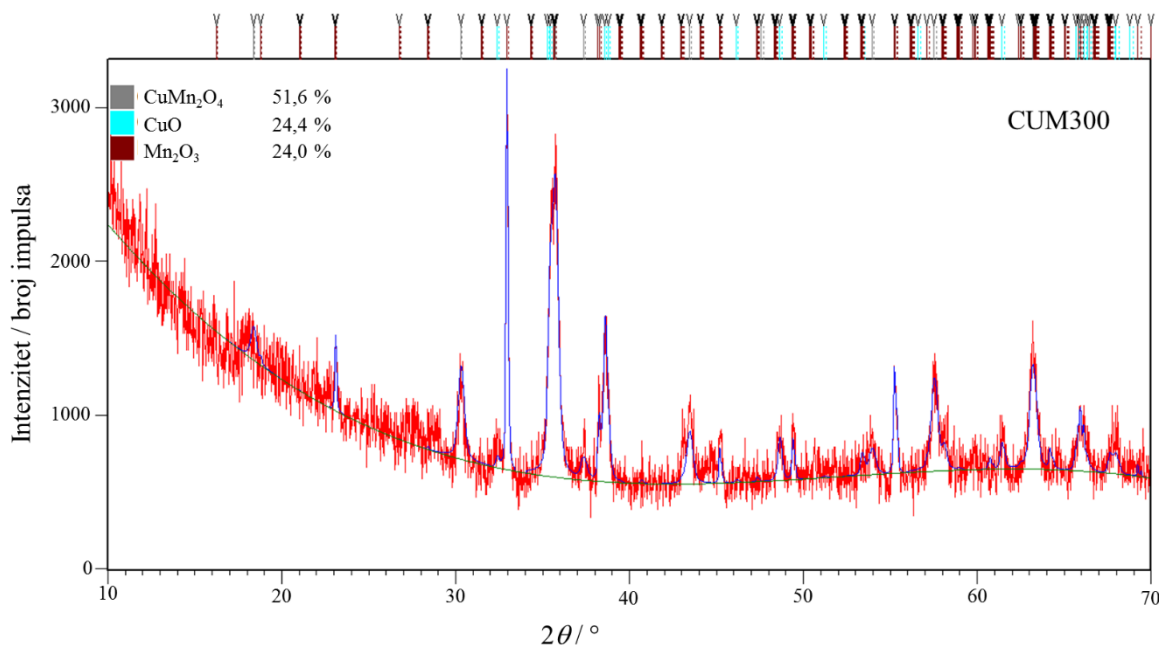
**Slika 59.** Utjecaj koncentracije NaOH na fazni sastav priređenih uzorka

Grafički prikaz rezultata kvantitativne fazne analize za uzorak CUM25 dobiven pomoću 0,8 M otopine NaOH, bez dodatne termičke obrade, prikazan je na slici 60. Rietveldova metoda ukazala je da uzorak sadrži 42,6(2) %  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ , 33,1(2) %  $\text{Cu}_2\text{MnO}_4$ , 14,8(1) %  $\text{CuO}$  te 9,5(2) %  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Spoj  $\text{Cu}_2\text{MnO}_4$ , jasnije zapisan kao  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cu}^{\text{II}}_{0.5}\text{Mn}^{\text{IV}}_{0.5})_2\text{O}_4$ , kristalizira u kubnom kristalnom sustavu s utočnjenim parametrom jedinične ćelije  $a = 8,2100(1)$  Å. Druga dodatna kristalna faza  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  kristalizira u biksibitnom strukturnom tipu, u prostornoj grupi  $Ia\bar{3}$ . Utočnjeni parametri jedinične ćelije iznose  $a = 9,4071(1)$  Å. Oksid  $\text{CuO}$  kristalizira u monoklinskom sustavu  $a = 4,6698(1)$  Å,  $b = 3,4307(1)$  Å,  $c = 5,1198(1)$  Å,  $\beta = 98,91(1)$  Å. U svrhu ispitivanja utjecaja termičke obrade na sastav i strukturu, uzorak dobiven precipitacijom pomoću otopine NaOH 0,8 (CUM25) dodatno je termički obrađen na temperaturama 300, 400 i 500 °C. U daljnjem tekstu ti uzorci biti će označeni kao CUM300, CUM400 i CUM500.



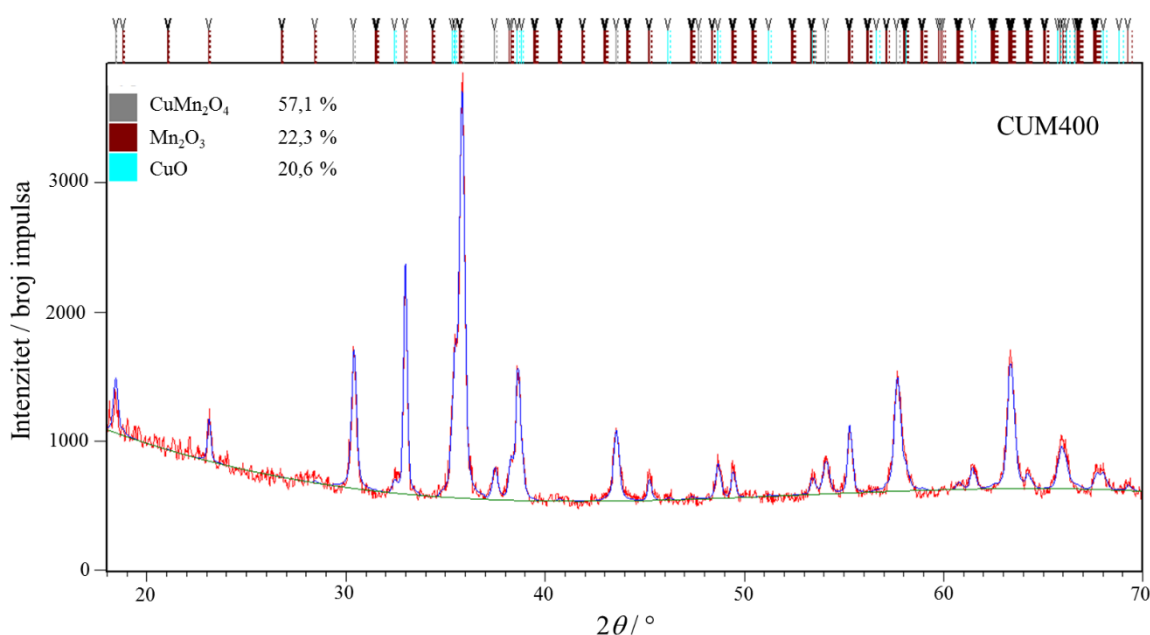
**Slika 60.** Grafički rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzorka CUM25. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Položaji difrakcijskih linija  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  prikazani su sivim okomitim linijama, položaji  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  smeđim okomitim linijama, a položaji  $\text{Cu}_2\text{MnO}_4$  plavim okomitim linijama dok su položaji  $\text{CuO}$  prikazani tirkiznim okomitim linijama.

Grafički prikaz rezultat kvantitativne fazne analize za uzorak  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  dobiven termičkom obradom na  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , CUM300, prikazan je na slici 61.



**Slika 61.** Grafički rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzorka CUM300. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Položaji difrakcijskih linija  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  prikazani su sivim okomitim linijama, položaji  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  smeđim okomitim linijama, dok su položaji  $\text{CuO}$  prikazani tirkiznim okomitim linijama.

Rietveldova metoda pokazala je da uzorak CUM300 sadrži 51,6(2) %  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ , 24,4(1) %  $\text{CuO}$  te 24,0(2) %  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Dakle, termička obrada pri 300 °C dovela je do povećanje udjela željenog spoja  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  te udjela faza  $\text{CuO}$  i  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  na račun faze  $\text{Cu}_2\text{MnO}_4$  koja više nije prisutna. Povišenje temperature termičke obrade s 300 °C na 400 °C rezultiralo je daljnjom promjenom sastava uzorka CUM400; uzorak sadrži 57,1(1) %  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ , 22,3(2) %  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  te 20,6 (2) %  $\text{CuO}$ , kao što je prikazano na slici 62. Pored porasta udjela željene faze  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ , termička obrada pri 400 °C dovela je do porasta kristalnosti uzorka što se primjećuje iz bolje definiranih difrakcijskih linija i smanjenog intenziteta pozadinskog šuma.

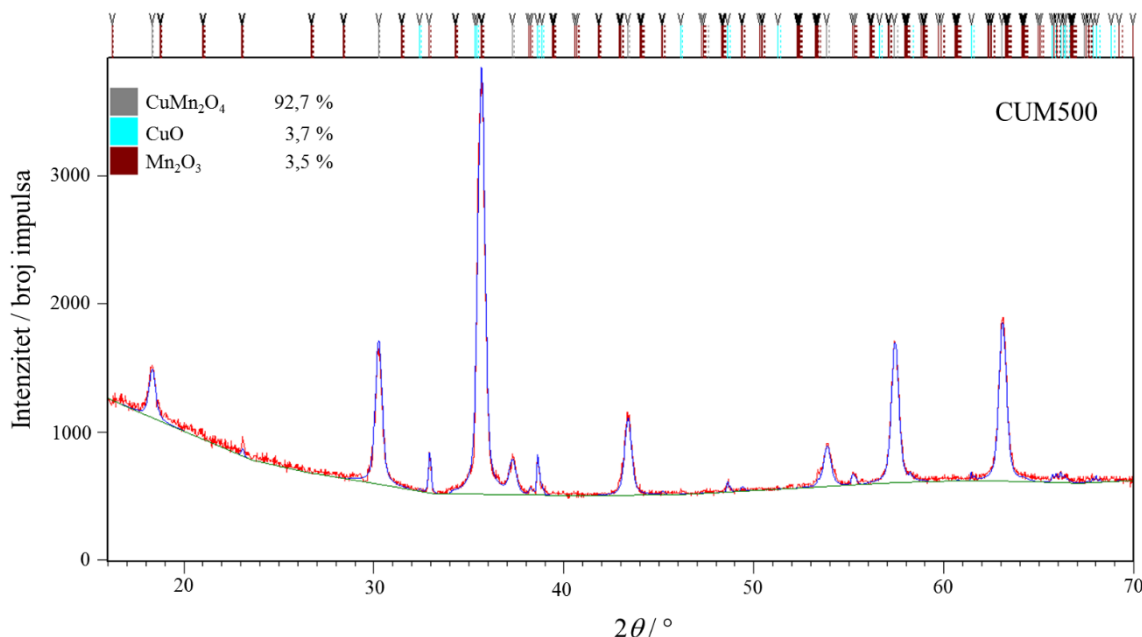


**Slika 62.** Grafički rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzorka CUM400. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Položaji difrakcijskih linija  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  prikazani su sivim okomitim linijama, položaji  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  smeđim okomitim linijama, dok su položaji  $\text{CuO}$  prikazani tirkiznim okomitim linijama.

Dodatno povećanje udjela  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  primjećeno je u uzorku CUM500 koji je dobiven termičkom obradom na 500 °C. Grafički rezultat Rietveldove analize za uzorak CUM500 prikazan je na slici 63. Uzorak CUM500 sadrži 92,7(1) %  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ , 3,7(2) %  $\text{CuO}$  i 3,5(1) %  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Kao što je vidljivo iz prikazanih rezultata neovisno o koncentraciji NaOH te temperaturi termičke obrade spoj  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  nije bilo moguće prirediti bez prisutstva dodatanih kristalnih faza. Uzorak je dodatno termički tretiran pri 800 °C, no fazni sastav je ostao jednak, u granicama pogreške, kao i za termičku obradu pri 500 °C. Rezultati pokazuju da precipitacijska metoda korištena u okviru ove doktorske disertacije, slično kao i metoda

termičkog raspada heterometalnog molekulskog prekursora<sup>36</sup>, ne omogućuje pripremu jednofaznih uzoraka  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ .



**Slika 63.** Grafički rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzorka CUM500. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Položaji difrakcijskih linija  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  prikazani su sivim okomitim linijama, položaji  $\text{CuO}$  tirkiznim okomitim linijama, a položaji  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  prikazan je smeđim okomitim linijama.

Na uzorku CUM500, koji sadži najmanji udio dodanih kristalnih faza, provedeno je Rietveldovo utočnjavanje sa svrhom određivanja značajki spinelne stukture  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ .  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ , kao i  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  za razliku od  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ , kristalizira u kubnom sustavu, u prostornoj grupi  $Fd\bar{3}m$ , po strukturom tipu spinela. Rezultati Rietveldovog utočnjavanja prikazani su u tablici 25. Ustanovljeno je da se raspodjela kationa unutar rešetke  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  može prikazati izrazom:  $[\text{Cu}_{0,11}\text{Mn}_{0,89}][\text{Cu}_{0,89}\text{Mn}_{1,11}]\text{O}_4$

**Tablica 25.** Atomske koordinate, parametri zaposjednoća i izotropni temperaturni parametri za uzorak CUM500.

Atom	Wyck. položaj	Faktor zaposjednoća	$x$	$y$	$z$	$B / \text{\AA}^2$
Cu1	8a	0,11(4)	3/8	3/8	3/8	0,41(2)
Mn1	8a	0,89(3)	3/8	3/8	3/8	0,54(1)
Mn2	16d	0,445(1)	0	0	0	0,60(1)
Cu2	16d	0,555(1)	0	0	0	0,53(3)
O1	32e	1,000000	0,23221(1)	0,23221(1)	0,23221(1)	0,96(5)

Materijal  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  okarakteriziran je visokom vrijednošću parametra inverzije, 89 %, što se može objasniti sklonošću  $\text{Cu}^{2+}$  kationa za stabilizacijom u oktaedarskom ligandnom polju. To

je posebno značajan rezultat jer literatura ukazuje da su visoke vrijednosti inverzije uobičajeno uzrokovane tretmanima pri visokim temperaturama, za razliku od umjerenih vrijednosti temperatura korištenih u okviru ove disertacije.

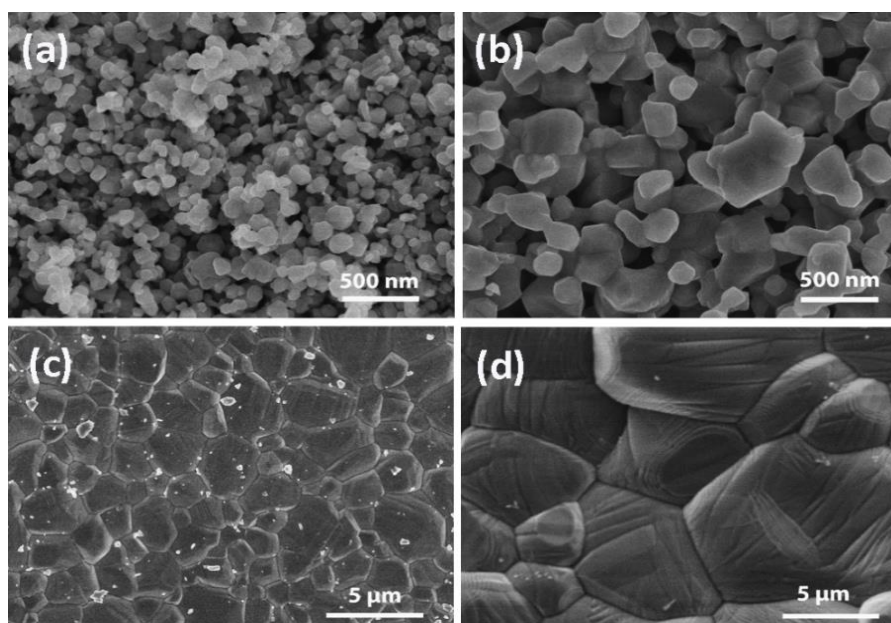
Posebna zanimljivost ovog sustava je da, poput  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ , kristalizira u kubnom sustavu. Dok je razlog izostanka tetragonske distorzije u slučaju  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  nedovoljan broj Jahn–Tellerovih kationa  $\text{Mn}^{3+}$  na oktaedarskom mjestu uslijed jako izražene inverzije, obrazloženje u slučaju  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  nešto je složenije. Naime, iako je  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  okarakteriziran visokom vrijednošću inverzije pa je posljednično i broj Jahn–Tellerovih  $\text{Mn}^{3+}$  kationa u oktaedarskom okruženju nedovoljan da bi uzrokovao tetragonsku distorziju treba uvažiti i činjenicu da i  $\text{Cu}^{2+}$  kation pokazuje Jahn–Tellerov efekt pa bi, očekivano, on mogao biti zaslužan za povećanje  $c$  osi. No, kako je eksperimentlno opaženo da  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  kristalizira u kubnom sustavu, izostanak tetragonske distorzije moguće je objasniti različitim djelovanjem dvaju Jahn–Tellerovih kationa koja u konačnici međusobno poništavaju djelovanja: elongacija ( $c/a > 1$ ) na oktaedarskim položajima te kontrakcija ( $c/a < 1$ ) na tetraedarskim položajima.



#### 4. 6. Primjena spinelnih manganatnih materijala u Li–ionskim baterijama

U okviru ovog doktorskog rada izvršena su preliminarna elektrokemijska mjerenja kako bi se istražilo da li su preiređeni oksidi ( $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$ ) pogodni u Li–ionskim baterijama. Specifični kapaciteti u prvom ciklusu iznosili su: 829  $\text{mA h g}^{-1}$  (CM25), 1195  $\text{mA h g}^{-1}$  (CM300), 1272  $\text{mA h g}^{-1}$  (CM400), 1477  $\text{mA h g}^{-1}$  (CM500), 415  $\text{mA h g}^{-1}$  (ZM25), 598  $\text{mA h g}^{-1}$  (ZM300), 636  $\text{mA h g}^{-1}$  (ZM400), 739  $\text{mA h g}^{-1}$  (ZM500), 399  $\text{mA h g}^{-1}$  (NM25), 452  $\text{mA h g}^{-1}$  (NM300), 480  $\text{mA h g}^{-1}$  (NM400), 501  $\text{mA h g}^{-1}$  (NM500), 389  $\text{mA h g}^{-1}$  (CDM25), 370  $\text{mA h g}^{-1}$  (CDM300), 389  $\text{mA h g}^{-1}$  (CDM400), 391  $\text{mA h g}^{-1}$  (CDM500).

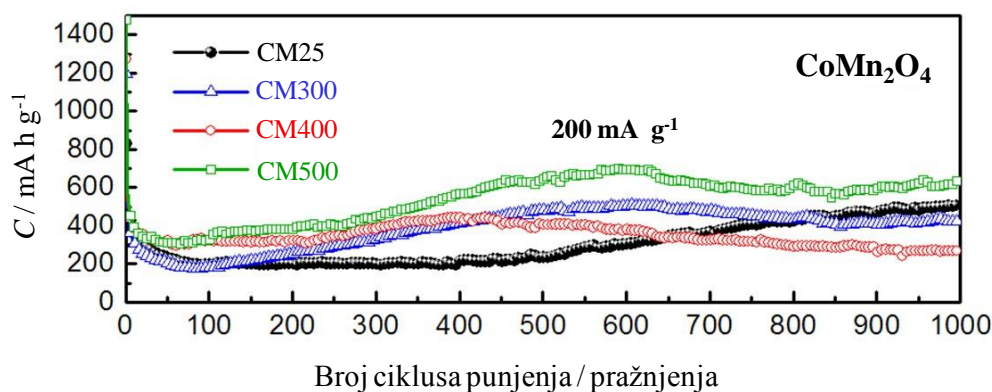
Najbolje rezultate za izmjereni početni specifični kapacitet pokazali su uzorci serije  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  te se stoga pristupilo detaljnoj elektrokemijskoj karakterizaciji samo serije  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  – serije koja jedina pokazuje potencijal za primjenu u Li–ionskim baterijama. Mikrostruktura priređenih uzoraka istraživana je pomoću pretražne elektronske mikroskopije a odgovarajuće SEM slike za uzorke CM25–CM500 prikazane su na slici 64. Primjećuju se da veličina čestica značajno raste s povećanjem temperature termičke obrade i to od  $115 \pm 3$  nm za uzorak CM25 do  $5,9 \pm 0,2$   $\mu\text{m}$  za uzorak CM500 koji je termički obrađen pri 500 °C.



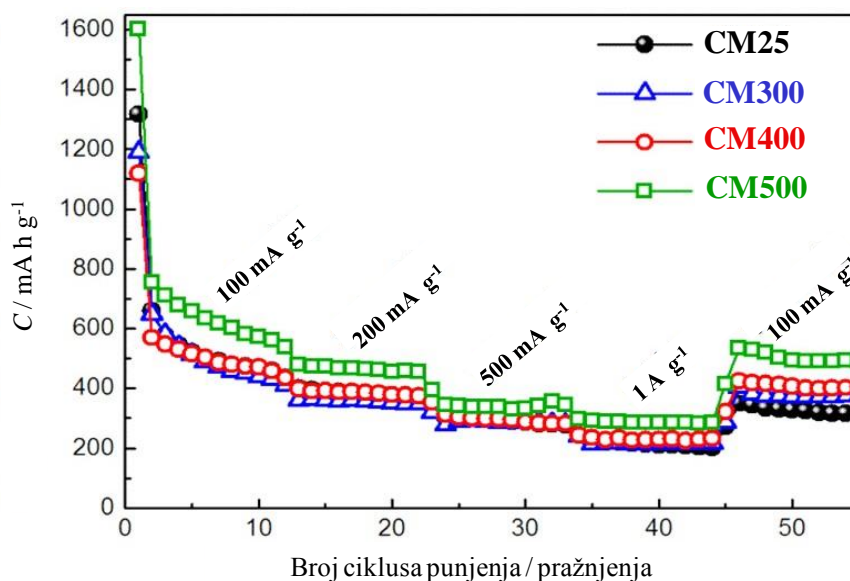
**Slika 64.** SEM slike  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  čestica termički obrađenih pri različitim temperaturama: (a) sobna temperatura (uzorak CM25), (b) 300 °C (uzorak CM300), (c) 400 °C (uzorak CM400) i (d) 500 °C (uzorak CM500).

Promjene specifičnog kapaciteta elektroda načinjenih od uzoraka CM25–CM500 kao funkcija broja punjenja/pražnjenja baterije prikazane su na slikama 65 i 66. U svim uzorcima, početni

kapacitet nakon prvog ciklusa pada što je uobičajeno ponašanje kod visoko-kapacitativnih metalnih oksida.<sup>25,27,31,33,63–70</sup> Zanimljivo, nakon određenog broja ciklusa dolazi ponovno do porasta specifičnog kapaciteta. Početni kapacitet od  $829 \text{ mA h g}^{-1}$  uzorka CM25 smanjuje se na  $654 \text{ mA h g}^{-1}$  do 2. ciklusa, zatim na  $377 \text{ mA h g}^{-1}$  do 10. ciklusa i onda na  $199 \text{ mA h g}^{-1}$  do 100. ciklusa. Zatim se uočava malo povećanje a dobiveni kapacitet je  $201 \text{ mA h g}^{-1}$  do 200. ciklusa, pa  $237 \text{ mA h g}^{-1}$  do 500. ciklusa i  $507 \text{ mA h g}^{-1}$  do 1000. ciklusa. Za uzorak CM300 početni kapacitet bio je veći nego kod uzorka CM25 i iznosio je  $1195 \text{ mA h g}^{-1}$ , no u 2. ciklusu se smanjio na  $547 \text{ mA h g}^{-1}$ , pa na  $314 \text{ mA h g}^{-1}$  do 10. ciklusa da bi do 100. ciklusa pao na  $183 \text{ mA h g}^{-1}$ . U ovom slučaju povećanje specifičnog kapaciteta od  $255 \text{ mA h g}^{-1}$  uočava se do 200. ciklusa te do 500. ciklusa kada iznosi  $479 \text{ mA h g}^{-1}$ . Do 800. ciklusa specifični kapacitet se zadržava na  $433 \text{ mA h g}^{-1}$  odnosno na  $420 \text{ mA h g}^{-1}$  do 1000. ciklusa. Za uzorak CM400, početni kapacitet iznosio je  $1272 \text{ mA h g}^{-1}$  pa je zatim isto počeo padati. Do 2. ciklusa pao je na  $553 \text{ mA h g}^{-1}$ , do 10. ciklusa  $390 \text{ mA h g}^{-1}$  te do 100. ciklusa na  $324 \text{ mA h g}^{-1}$  i 200. ciklusa na  $320 \text{ mA h g}^{-1}$ . I u ovom uzorku povećanje specifičnog kapaciteta od  $404 \text{ mA h g}^{-1}$  zamjećuje se do 500. ciklusa, a onda opet smanjenje na  $291 \text{ mA h g}^{-1}$  do 800. ciklusa te na  $267 \text{ mA h g}^{-1}$  do 1000. ciklusa. U slučaju uzorka CM500 dobivene su najviše vrijednosti specifičnog kapaciteta. Naime, početni specifični kapacitet smanjio se s  $1477 \text{ mAh g}^{-1}$  na  $601 \text{ mA h g}^{-1}$  do 2. ciklusa te na  $325 \text{ mA h g}^{-1}$  do 100. ciklusa a onda se počeo povećavati na  $384 \text{ mA h g}^{-1}$  do 200. ciklusa te na  $644 \text{ mA h g}^{-1}$  do 500. ciklusa. Do 800. ciklusa zadržava se na  $602 \text{ mA h g}^{-1}$  te je na 1000. ciklusu na vrijednosti od  $624 \text{ mA h g}^{-1}$ .



**Slika 65.** Promjena specifičnog kapaciteta anoda načinjenih od  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  propravljenih pri različitim temperaturama termičke obrade s brojem pražnjenja/punjenja baterije pri gustoći struje  $200 \text{ mA g}^{-1}$ . Specifični kapacitet za uzorak CM25 prikazan je crnim punim kružićima, CM300 plavim trokutićima, CM400 crvenim kružićima dok je specifični kapacitet za uzorak CM500 dan zelenim kvadratićem.

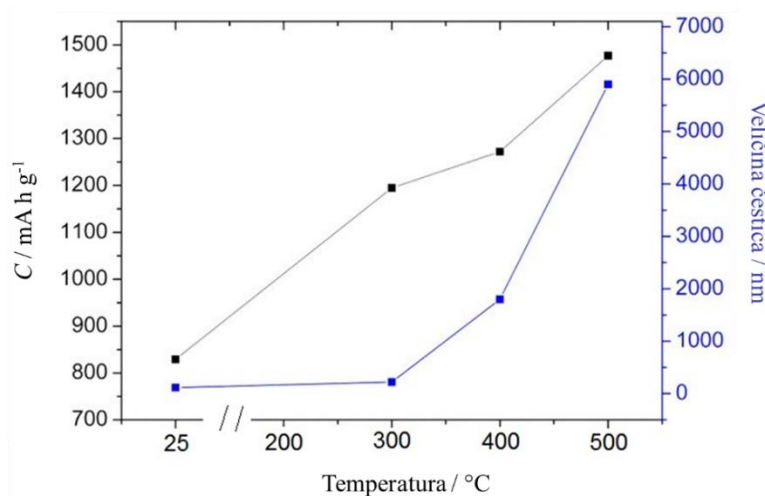


**Slika 66.** Kapacitet uzoraka CM25–CM500 u ovisnosti o broju pražnjenja/punjenja pri različitim gustoćama struje  $100 \text{ mA g}^{-1}$  do  $1 \text{ A g}^{-1}$ .

Osim dobrih cikličkih svojstava, uzorak CM500 pokazuje dobar stupanj učinkovitosti. Specifični kapacitet od  $285 \text{ mA h g}^{-1}$  dobiven je na 40. ciklusu punjenja i pražnjenja pri gustoći struje  $1 \text{ A g}^{-1}$ , dok je na 50. ciklusu pri gustoći struje  $100 \text{ mA g}^{-1}$  dobiven specifični kapacitet iznosio  $494 \text{ mA h g}^{-1}$ , što je 66 % specifičnog kapaciteta 2. ciklusa. Za usporedbu, stupanj zadržanja kapaciteta za uzorke CM25, CM300 i CM400 u 50. ciklusa su bila 50 %, 57 % i 62 % dok je odgovarajući specifični kapacitet na 40. ciklusu punjenja i pražnjenja pri gustoći struje  $1 \text{ A g}^{-1}$  iznosio  $209 \text{ mA h g}^{-1}$ ,  $218 \text{ mA h g}^{-1}$  i  $230 \text{ mA h g}^{-1}$ .

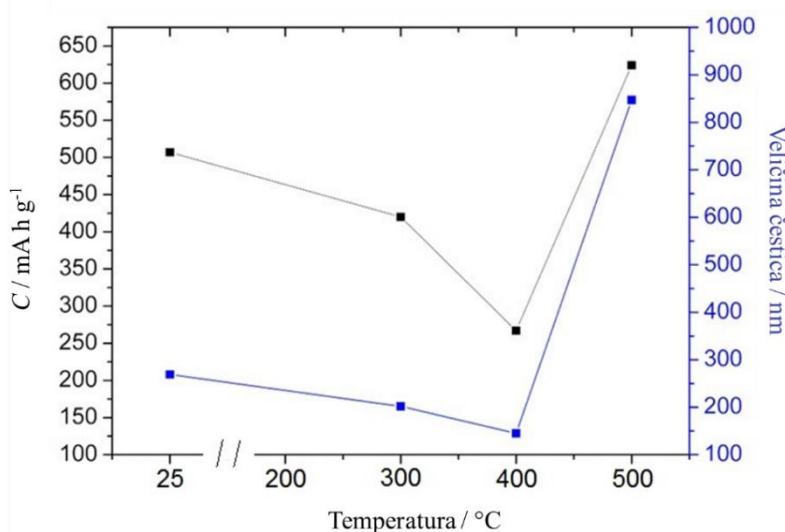
Dakle, najviše vrijednosti specifičnog kapaciteta uočene su za uzorak CM500 (termički obrađen pri temperaturi od  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) unatoč veličini čestica od skoro  $6 \text{ }\mu\text{m}$ . Vezano uz veličine čestica, literaturno pretraživanje pokazalo je kako pojedini metalni oksidi uspješnije održavaju više vrijednosti specifičnog kapaciteta ukoliko se materijal sastoji od većih čestica. Također je predloženo postojanje optimalne veličine čestica metalnih oksida za naprednije baterijsko ponašanje.<sup>68</sup> Postojanje optimalne veličine čestica za bolju učinkovitost baterije dokazana je za slučaj anode načinjene od  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ .<sup>33</sup> No, iznos optimalne veličine čestica svakako ovisi, prvenstveno, o samom materijalu; za  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  optimalnom su se pokazale čestice veličina oko  $200\text{--}300 \text{ nm}$  za razliku od većih čestica,  $500\text{--}1000 \text{ nm}$ <sup>71</sup> kod kojih su primijećene niže vrijednosti specifičnih kapaciteta. S druge strane, za  $\text{Cu}_2\text{O}$  optimalna veličina čestice iznosi  $1 \text{ }\mu\text{m}$  tj. pokazuje bolje baterijsko ponašanje od onih uzoraka čije su prosječne veličine čestica iznosile oko  $150 \text{ nm}$ . U ovom radu nije pronađena gornja granica za veličinu čestica  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  koja bi se smatrala optimalnom vrijednošću budući da rezultati pokazuju kontinuirano

poboljšanje anodne učinkovitosti s termički uzrokovanim rastom čestica, kao što je prikazano na slici 67.



**Slika 67.** Međudnos specifičnog kapaciteta i veličina čestica za uzorke CM25–CM500 u 1. ciklusu punjenja/pražnjenja.

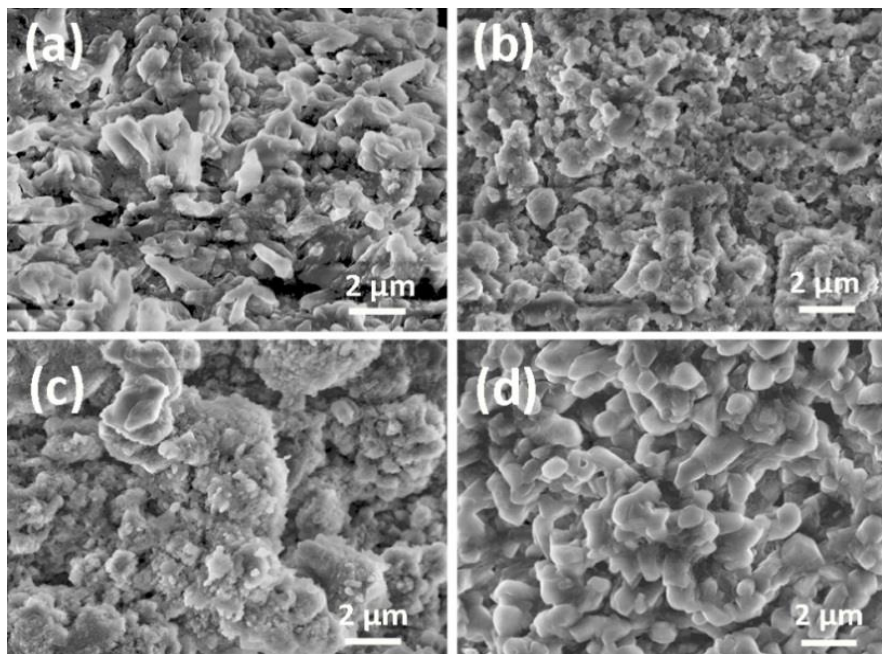
Štoviše, čini se kako međudnos kapacitet–veličina čestica postoji i nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja (slika 68). Uzorak CM400 ima najmanju veličinu čestica nakon 1000 ciklusa ( $145 \pm 3$ ) nm a taj uzorak pokazuje i najmanji specifični kapacitet ( $267 \text{ mAh g}^{-1}$  u 1000. ciklusu) dok uzorak CM500 s najvećom prosječnom veličinom čestica nakon 1000 ciklusa ( $847 \pm 7$ ) nm prikazuje i najviše vrijednost specifičnog kapaciteta ( $624 \text{ mAh g}^{-1}$  u 1000. ciklusu).



**Slika 68.** Korelacija specifičnog kapaciteta i veličina čestica za uzorke CM25–CM500 u 1000. ciklusu.

Bez obzira na početnu veličinu čestica, povećanje specifičnog kapaciteta tijekom procesa punjenja/pražnjenja uočeno je u svim uzorcima CM25–CM500. Slično povećanje specifičnog kapaciteta u literaturi je zapaženo za slučaj šupljih mikrokuglica  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  što je pripisano

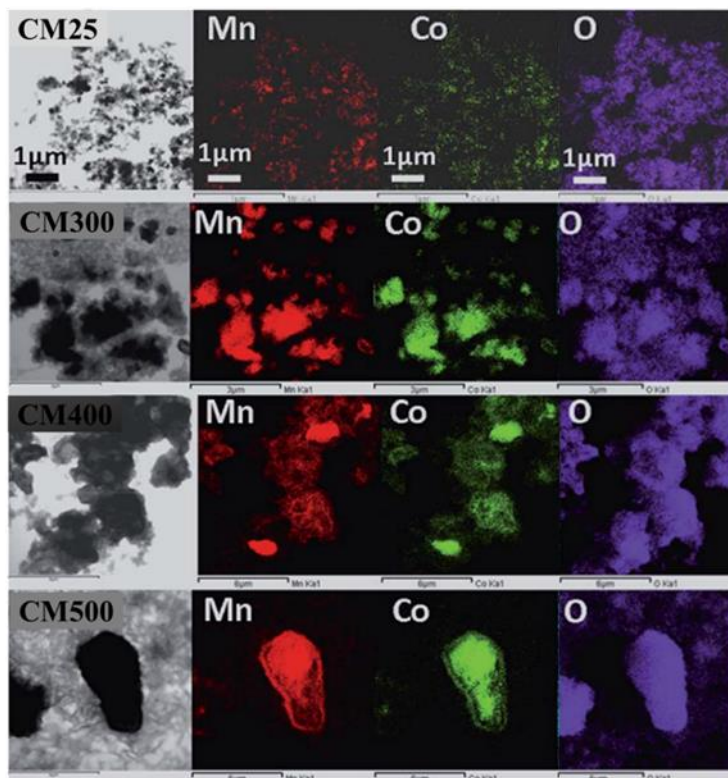
aktivacijskim procesima u elektrodi,<sup>31</sup> uobičajenim za prijelazne metalne okside.<sup>67,69</sup> Povećanje kapaciteta  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{SnO}_x$ /ugljičnih nanocjevčica pripisuje se smanjenju veličina čestica tijekom procesa punjenja/pražnjenja.<sup>63</sup> Smanjenje veličine čestica nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja primijećeno je u ovom radu. Veličine čestica dobivene su iz slika pretražne elektronske mikroskopije za uzorke CM25–CM500 (slika 69).



**Slika 69.** Slike dobivene pretražnom elektronskom mikroskopijom nakon 1000 ciklusa za uzorak: (a) CM25, (b) CM300 (c) CM400 i (d) CM500.

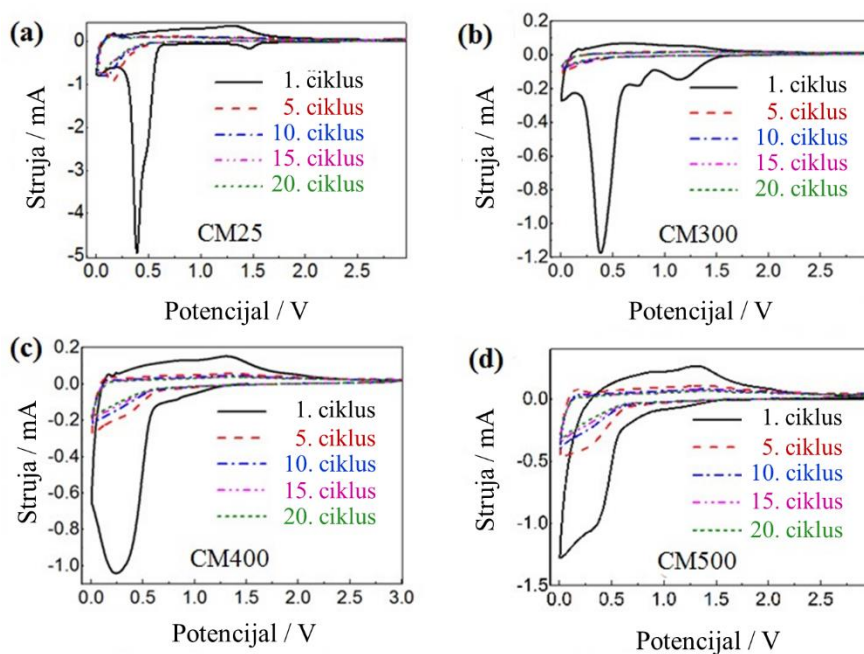
Ovaj trend posebno je istaknut za uzorke s najizraženijom kristalnošću, pa se tako prosječna veličina čestica za uzorak CM500 smanjila s  $5,9 \pm 0,2 \mu\text{m}$  na  $847 \pm 7 \text{ nm}$  nakon 1000 ciklusa, a za uzorak CM400 s  $1,8 \pm 0,1 \mu\text{m}$  na  $145 \pm 3 \text{ nm}$ . Iz slika elementnog mapiranja napravljenog transmisijom elektronskom mikroskopijom koje su prikazane na slici 70, može se uočiti da je unutar većih čestica manje ujednačena raspodjela Co i Mn. To je posebice izraženo duž granice izolirane velike čestice uzorka CM500. To je mogući razlog izvrsnom elektrokemijskom ponašanju uzorka CM500 jer je poznato da upravo takvi mikrostrukturni defekti unutar čestica mogu rezultirati olakšanim promjenama volumena čestice nužnim za poboljšavanje elektrokemijskih performansi materijala.<sup>63</sup>





**Slika 70.** Slike dobivene transmisijском електронском микроскопијом и одговарајућа мапирања елемената  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  електрода након 300 циклуса (горе) и 1000 циклуса (долје) за узорке CM25–CM500.

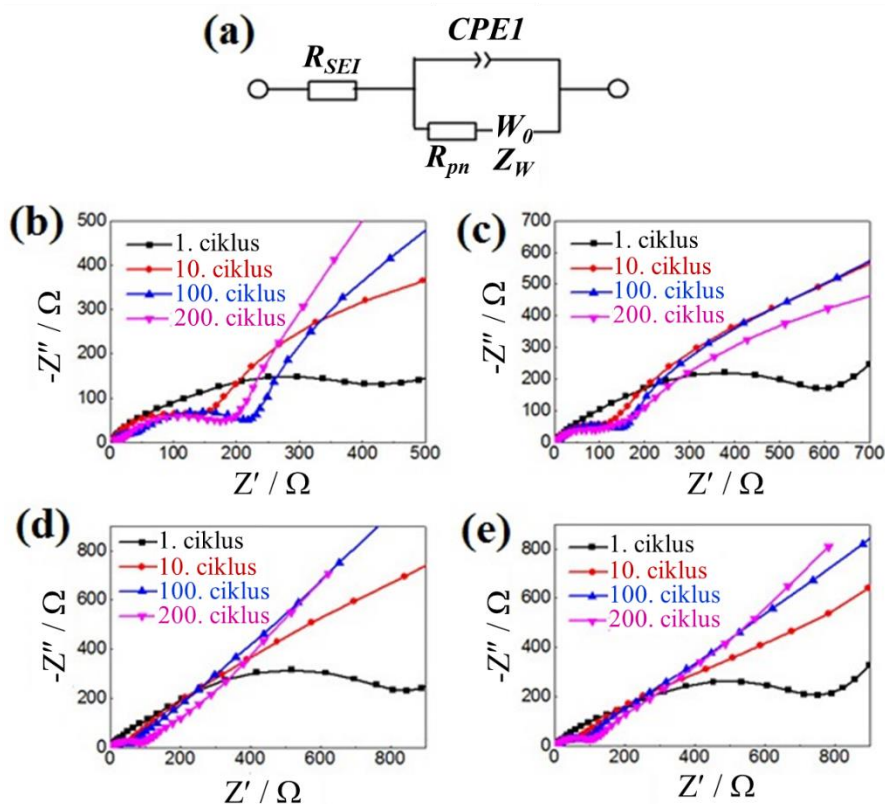
Za daljnju karakterizaciju uzoraka, provedena su mjerenja cikličke voltametrije a dobiveni rezultati prikazani su na slici 71.



**Slika 71.** Krivulje cikličke voltametrije za uzorke (a) CM25, (b) CM300, (c) CM400, (d) CM500. Prikazani su 1., 5., 10., 15. i 20. ciklusi.

Može se uočiti da se prvi ciklus uvelike razlikuje u od kasnijih ciklusa za sve uzorke. Uzorak CM300 pokazuje maksimum pri 0,75 V što odgovara nastajanju tankog sloja na granici anodnog materijala i elektrolita.<sup>25–27,66</sup> Maksimum u rasponu 1,1–1,5 V uočljiv je u cikličkim voltamogramima uzoraka CM25 i CM300 a može se pripisati redukciji<sup>25–27,64–66</sup>  $\text{Mn}^{3+}$  u  $\text{Mn}^{2+}$  dok maksimum pri 0,25–0,4 V odgovara redukciji  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Co}^{2+}$  u elementarni<sup>25–27, 64–66</sup>  $\text{Mn}^0$  i  $\text{Co}^0$ . U oksidacijskom ciklusu maksimum pri ~1,35 V može se pripisati oksidaciji<sup>25,26,62,64</sup>  $\text{Mn}^0$  u  $\text{Mn}^{2+}$ . Nakon 10 ciklusa krivulje cikličke voltametrije gotovo se preklapaju u svim slučajevima.

Uzorcima CM25–CM500 određena su svojstva i elektronskom impedancijskom spektroskopijom a dobiveni su rezultati prikazani na slici 72 te sažeti u tablici 26.



**Slika 72.** (a) Ekvivalentni krugovi i Nyquistovi dijagrami za uzorke: (b) CM25, (c) CM300), (d) CM400 i (e) CM500 nakon različitog broja ciklusa punjenja/pražnjenja u frekvencijskom području od 100 kHz do 0,01 Hz.

Polukrug u srednjem frekvencijskom području posljedica je otpora vezanog uz prijenos naboja,  $R_{pn}$ , dok se visokofrekvencijski polukrug pojavljuje kao posljedica otpora vezanog uz nastajanje tankog filma na granici elektroda–elektrolit (SEI).<sup>26,63,64</sup> U svim uzorcima, otpor  $R_{SEI}$  povećava se nakon prvog ciklusa što ukazuje na nastanak debljeg sloja tankog filma na granici



elektroda–elektrolit<sup>26</sup> U svim uzorcima,  $R_{pn}$  se smanjuje nakon prvog ciklusa, što je posebno izraženo u uzorcima s velikim česticama (CM400 i CM500). Smanjenje otpora  $R_{pn}$  s porstom broja ciklusa može se pripisati smanjenju veličine čestica<sup>26</sup> što je u skladu s uočenim smanjenjem veličine čestica nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja.

**Tablica 26.** Rezultati impedancijske spektroskopije za uzorke CM25–CM500 nakon različitog broja ciklusa punjenja/pražnjenja.

		$R_{SEI} / \Omega$	$R_{pn} / \Omega$
CM25	Prvi ciklus	$0,5 \pm 0,1$	$530 \pm 10$
	Nakon 10 ciklusa	$3,2 \pm 0,2$	$108 \pm 13$
	Nakon 100 ciklusa	$1,0 \pm 0,8$	$259 \pm 18$
	Nakon 200 ciklusa	$5,2 \pm 0,7$	$265 \pm 20$
CM300	Prvi ciklus	$0,3 \pm 0,1$	$730 \pm 10$
	Nakon 10 ciklusa	$2,4 \pm 0,1$	$107 \pm 10$
	Nakon 100 ciklusa	$3,7 \pm 0,2$	$127 \pm 9$
	Nakon 200 ciklusa	$3,4 \pm 0,1$	$98 \pm 6$
CM400	Prvi ciklus	$0,7 \pm 0,1$	$1040 \pm 18$
	Nakon 10 ciklusa	$2,8 \pm 0,1$	$42 \pm 2$
	Nakon 100 ciklusa	$3,2 \pm 0,1$	$62 \pm 2$
	Nakon 200 ciklusa	$4,0 \pm 0,1$	$97 \pm 2$
CM500	Prvi ciklus	$1,8 \pm 0,2$	$992 \pm 12$
	Nakon 10 ciklusa	$3,2 \pm 0,1$	$43 \pm 3$
	Nakon 100 ciklusa	$3,2 \pm 0,1$	$85 \pm 3$
	Nakon 200 ciklusa	$3,6 \pm 0,1$	$105 \pm 2$

Konačno, nakon pregleda rezultata elektrokemijskih mjerenja potrebno je predložiti objašnjenje uočenog najboljeg elektrokemijskog ponašanja za uzorak CM500 usprkos najvećoj veličini čestica. Na prvi pogled čini se da nanostrukturiranje anodnog materijala ne dovodi do poboljšavanja baterijskog ponašanja, dapače, rezultati pokazuju da uzorak termički obrađen na najvišoj temperaturi CM500, veličine čestica oko 6  $\mu\text{m}$ , pokazuje najviše vrijednosti specifičnog kapaciteta ( $624 \text{ mA h g}^{-1}$ ) dok nanočestični uzorak CM25, veličine oko 150 nm, pokazuje najlošije baterijsko ponašanje ( $C = 507 \text{ mA h g}^{-1}$ ).

Kako bi se odredili dodatni mikrostrukturni parametra ispitivanih uzorka provedena je analiza proširenja difrakcijskih linija pomoću Warren–Averbachove metode u programu Xbroad<sup>46</sup> te pomoću Rietveldove metode. Warren–Averbachova metoda za interpretaciju proširenja difrakcijskog profila koristi potpunu Fourierovu analizu profila dobivenu Stokesovom metodom. Red koeficijenta  $t$  može se transformirati u red koeficijenta  $L$  pomoću relacije:

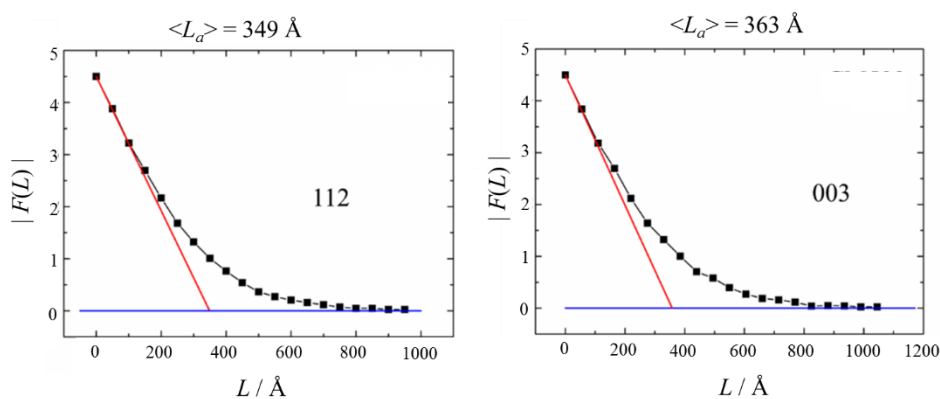
$$L = \frac{\lambda t}{4(\sin \theta_M - \sin \theta_0)}$$

Nakon što je to provedeno, iz ovisnosti  $F_r(L)$  o  $L$  određuje se negativna prva derivacija krivulje u točki  $L = 0$  što daje recipročnu vrijednost “efektivne veličine kristalita”,  $\langle L \rangle_{WA}$ . Originalna metoda Warren–Averbacha ne prepisuje cijelokupno proširnje samo veličini kristalita već omogućuje razdvajanje ukupnog proširenja na doprinose veličine i naprezanja no zbog složenosti tog postupka u program XBroad uključena je „pojednostavnjena“ inačica spomenute metode. Tablica 27. daje informacije o difrakcijskim linijama koje su korištene tijekom Warren–Averbachove analize te o uvjetima Stokesove dekonvolucije.

**Tablica 27.** Difrakcijske linije korištene u Stokesovoj dekonvoluciji te u Warren–Averbachovoj analizi.

Difrakcijska linija uzorka korištena u WA metodi		Difrakcijska linija standarda korištena za Stoksovu dekonvoluciju	
<i>hkl</i>	$2\theta / ^\circ$	<i>hkl</i>	$2\theta / ^\circ$
112	29,18	111	28,44
033	56,49	311	56,13

Grafički rezultat određivanja veličine kristalita na temelju difrakcijskih linija 112 i 033 za uzorak CM500 prikazani su na slici 73.



**Slika 73.** Fourierovi koeficijenti čistog difrakcijskog profila za uzorak CM500 dani su crnim kvadratićima. Tangenta u nultom Fourierovom koeficijentu dana je crvenom linijom. Sjecište tangente s ordinatom (dana plavom linijom) predstavlja efektivnu veličinu kristalita dobivenu pomoću Warren–Averbachove analize za difrakcijske linije 112 i 033.

Rezultati Warren–Averbachove analize, plošno uprosječene veličine kristalita  $L_{WA}$ , dobiveni pomoću difrakcijskih linija 112 i 033 za sve priređene uzorke CM25–CM500 prikazani su u tablici 28.

**Tablica 28.** Plošno usrednjene veličine kristalita izračunate WA metodom iz difrakcijskih linija 112 i 033 za uzorke CM25–CM500.

	Veličina kristalita $L_{112}$ / nm	Veličina kristalita $L_{033}$ / nm
CM25	38(1)	35(2)
CM300	35(1)	37(1)
CM400	36(1)	39(1)
CM500	35(1)	36(2)

Određivanje mikrostrukturnih parametara provedeno je i Rietveldovom metodom na temelju cijele difrakcijske slike. Numerički rezultati, plošno uprosječene veličine kristalita  $L_R$ , dobivene iz cijele difrakcijske slike (svih difrakcijskih linija) za priređene uzorke CM25–CM500 dani su u tablici 29.

**Tablica 29.** Plošno usrednjene veličine kristalita i deformacija kristalne rešetke dobivene Rietveldovom metodom za priređene uzorke CM25–CM500.

	Veličina kristalita $L_R$ / nm	Deformacije $e$ / %
CM25	36(1)	0,055(1)
CM300	38(1)	0,027(2)
CM400	34(1)	0,009(4)
CM500	34(1)	0,005(1)

Na temelju rezultata proširenja difrakcijskih linija dobivenih dvjema metodama, Warren–Averbachovom i Rietveldovom metodom, primjećuje se kako su svi uzorci CM25–CM500 okarakterizirani kristalitima veličina  $\sim 34$ – $36$  nm. Očito je da veličine kristalita ne ovise o temperaturi termičke obrade, za razliku od veličina čestica koje su pokazivale termički induciran rast. No upravo bi taj odnos između veličine čestica i veličine kristalita mogao biti razlogom boljeg baterijskog ponašanja CM500. Može se pretpostaviti da se čestice uzorka CM25, veličina oko 150 nm, sastoje od  $\sim 5$  kristalita dok se čestice uzorka CM500, veličine oko 6  $\mu\text{m}$ , sastoje od  $\sim 150$  kristalita. Upravo taj odnos veličina čestice/veličina kristalita može biti razlogom izuzetnog baterijskog ponašanja uzorka CM500 u odnosu na uzorak CM25.

## § 5. ZAKLJUČAK

### 1. Precipitacijska metoda za sintezu spinela

Precipitacijskom metodom uz korištenje 0,8 M otopine NaOH te bez dodatne termičke obrade (izuzev sušenja), moguće je prirediti jednofazne uzorke  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$ . Jednofazni uzorci  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  moguće je prirediti tek termičkom obradom pri 300 °C. Uzorak  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  nije moguće prirediti bez prisutstva dodatnih faza neovisno o temperaturi termičke obrade.

### 2. Utjecaj koncentracije NaOH na mikrostrukturu spinela

Utjecaj koncentracije otopine NaOH na kristalnost uzoraka ispitivan je za sustav  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  te je nađeno je da kristalnost uzroka uvelike ovisi o koncentraciji NaOH. Povećanje koncentracije otopine NaOH s 0,25 M na 0,8 M dovodi do značajnog povećanja kristalnosti priređenih uzorka.

### 3. Utjecaj metalnih kationa na kristalni sustav spinela

Spojevi  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  kristaliziraju u spinelnom strukturnom tipu pri čemu  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  kristaliziraju u tetrgonskom a  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  u kubnom sustavu. Tetragonska distorzija u slučaju  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  posljedica je prisutstva značajnog broja kationa  $\text{Mn}^{3+}$  koji u oktaedarskom okruženju pokazuje Jahn–Tellorovov efekt. Izostanak tetragonske distorzije u  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  posljedica je premalog broja kationa  $\text{Mn}^{3+}$  na oktaedarskom mjestu uslijed izražene inverzije. Izostanak tetrgonske distorzije u  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  moguće je objasniti različitim djelovanjem dvaju Jahn–Tellorovih kationa koja u konačnici međusobno poništavaju djelovanja: elongacija ( $c/a > 1$ ) na oktaerdijskim položajima te kontrakcija ( $c/a < 1$ ) na tetraedarskim položajima.

### 4. Utjecaj temperature termičke obrade na inverziju spinelne strukture

Temperatura termičke obrade ima velik utjecaj na značajke spinelnih struktura spojeva  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$ . Parametri inverzije za  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  rastu s porastom temperature termičke obrade od 6 % (CM25) do 21 % (CM500) te od 4 % (CDM25) do 14 % (CDM400). U slučaju  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  parametar inverzije raste s porastom temperature od 5 % za uzorak termički obrađen pri 25 °C do 19 % za uzorak termički obrađen pri 400 °C. Daljnim porastom temperature termičke obrade na 500 °C parametar inverzije se smanjuje i iznosi 14 %. Struktura  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  ne ovisi o temperaturi termičke obrade; vrijednost parametra inverzije

iznosi ~ 92 % za uzorke priređene pri 300, 400 i 500 °C. Uzorak  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  termički obrađen pri 500 °C pokazuje vrijednost parametra inverzije od 89 %. Visoke vrijednosti parametra inverzije za serije  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  u odnosu na  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  posljedica su značajnih energija stabilizacije kationa  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  u oktaedarskom ligandom polju.

## 5. Utjecaj temperature termičke obrade na mikrostrukturu spinela

Temperatura termičke obrade ima značajan utjecaj na mikrostrukturne karakteristike priređenih spojeva. Veličina čestica određena transmisijском elektrоnskom mikroskopijom  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  značajno raste s povišenjem temperature termičke obrade od  $115 \pm 3$  nm za uzorak termički obrađen pri 25 °C do  $5,9 \pm 0,2$   $\mu\text{m}$  za uzorak termički obrađen na 500 °C. S druge strane, veličina kristalita određena na temelju proširenja difrakcijskih linija pokazuje da se svi uzorci sastoje od kristalita ~ 35 nm. Veličine kristalita  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  također rastu s porastom temperature termičke obrade od ~ 50 nm za uzorak koji je termički obrađen na 25 °C do ~ 120 nm za uzorak termički obrađen pri 500 °C. Slično ponašanje zabilježeno je za  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  gdje kristaliti rastu s povišenjem temperature termičke obrade; za  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  od ~ 16 nm za uzorak termički obrađen na 300 °C do ~ 80 nm za uzorak termički obrađen na 500 °C i za  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  od ~ 30 nm za uzorak termički obrađen na 25 °C do ~ 60 nm za uzorak termički obrađen na 500 °C. Deformacije kristalne rešetke,  $e$ , smanjuju se s porastom temperature za sve uzorke  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  što je posljedica temperaturno uzrokovanoг uređivanja strukture, uklanjanja defekata i deformacija u rešetci.

## 6. Primjena spinela kao novih anoda u Li–ionskim baterijama

Provedena su elektrokemijska mjerenja kako bi se istražila mogućnost primjene spinelnih Mn–oksida kao novih naprednih elektroda u Li–ionskim baterijama na serijama uzoraka  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$ . Najviše vrijednosti početnog specifičnog kapaciteta pokazali su uzorci serije  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ . Detaljna elektrokemijska mjerenja pokazala su da uzorak s najvećom veličinom čestica (dobiven termičkom obradom pri 500 °C) pokazuje najviši specifični kapacitet (u 1. ciklusu:  $1477 \text{ mAh g}^{-1}$ , u 1000. ciklusu:  $624 \text{ mA h g}^{-1}$ ), te izrazito visoku održivost kapaciteta od 104 % (u odnosu na 2. ciklus) nakon čak 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja. Priređeni uzorci  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ , posebice onaj termički obrađen pri 500 °C, predstavljaju izuzetno dobar, novi i napredni anodni materijal za Li-ionske baterije.

## § 6. POPIS KRATICA

BET	( <i>engl.</i> Brunauer–Emmett–Teller surface area analysis) – Brunauer–Emmett–Tellerova površinska analiza
BF	( <i>engl.</i> bright field) – svijetlo polje
CIF	( <i>engl.</i> crystallographic information file) – datoteka kristalografskih podataka
CNT	( <i>engl.</i> carbon nanotubes) – ugljičnih nanocjevčica
DF	( <i>engl.</i> dark field) – tamno polje
DTA	( <i>engl.</i> differential thermal analysis) – razlikovna termička analiza
EG	( <i>engl.</i> ethylene glycol) – etilen glikol
EDS	( <i>engl.</i> energy dispersive X–ray spectrometry) – energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija
EDX	( <i>engl.</i> energy–dispersive X–ray spectroscopy) – energijski razlučujuća rendgenska analiza
FC	( <i>engl.</i> field–cooling) – tijekom hlađenja u magnetskom polju
FESEM	( <i>engl.</i> field emission scanning electron microscope) – pretražni elektronski mikroskop s emisijom polja
GA	( <i>engl.</i> genetic algorithm) – genetički algoritam
HRTEM	( <i>engl.</i> high–resolution transmission electron microscopy) – visoko razlučivi elektronski mikroskop
LiB	( <i>engl.</i> lithium–ion battery) – litijaska ionska baterija
MC	( <i>engl.</i> Monte Carlo methods) – metode Monte Carlo
PVP	( <i>engl.</i> polyvinylpyrrolidone) – polivinilpirolidon
SEI	( <i>engl.</i> solid electrolyt interface) – međupovršina na granici krutine i elektrolita
SEM	( <i>engl.</i> scanning electron microscopy) – pretražna elektronska mikroskopija
SQUID	( <i>engl.</i> superconducting quantum interference device) – supravodljivi kvantni interferencijski magnetometar
$T_c$	( <i>engl.</i> Curie temperature) – Curieva temperatura
TGA	( <i>engl.</i> thermogravimetry) – termogravimetrijska analiza

TEM	( <i>engl.</i> transmission electron microscopy) – transmisijski elektronski mikroskop
ZFC	( <i>engl.</i> zero-field-cooling) – tijekom hlađenja bez magnetskog polja
XRPD	( <i>engl.</i> X-ray powder diffraction) – rendgenska difrakcija u polikristalu
XPS	( <i>engl.</i> X-ray photoelectron spectroscopy) – rendgenska fotoelektronska spektroskopija
WA	( <i>engl.</i> Warren-Averbach method) – Warren-Averbachova metoda
WH	( <i>engl.</i> Williamson-Hall method) – Williamson-Hallova metoda



## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. M. V. Reddy, G. V. Subba Rao i B. V. R Chowdari, *Chem. Rev.* **113** (2013) 5364–5457.
2. K.E. Aifantis, S.A. Hackney, R.V. Kumar (Eds.), *High Energy Density Lithium Batteries*, Wiley–VCH, Weinheim, 2010.
3. J. M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **414** (2001) 359–367.
4. Y. Wang, G. Cao, *Adv. Mater.* **20** (2008) 2251–2269.
5. D. Larcher, S. Beattie, M. Morcrette, K. Edström, J.–C. Jumas i J.–M. Tarascon, *J. Mater. Chem.* **17** (2007) 3759–3772.
6. X. X. Wang, J. N. Wang, H. Chang i Y. F. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **17** (2007) 3613–3618.
7. E. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H.–S. Zhou, T. Kudo i I. Honma, *Nano Lett.* **8** (2008) 2277–2282.
8. H. S. Zhou, S. M. Zhu, M. Hibino, I. Honma i M. Ichihara, *Adv. Mater.* **15** (2003) 2107–2111.
9. L. Ji Z. Lin, M. Alcoutlabi i X. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **4** (2011) 2682–2699.
10. W. J. Zhang, *J. Power Sources* **196** (2011) 13–24.
11. T. Fröschl, U. Hörmann, P. Kubiak, G. Kučerová, M. Pfanzelt, C. K. Weiss, R. J. Behm, N. Hüsing, U. Kaiser, K. Landfester i M. Wohlfahrt–Mehrens, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 5313–5360.
12. H. Uchiyama, E. Hosono, I. Honma, H. S. Zhou i H. Imai, *Electrochem. Commun.* **10** (2008), 52–55.
13. A. L. M. Reddy, M. M. Shaijumon, S. R. Gowda i P. M. Ajayan, *Nano Lett.* **9** (2009) 1002–1006.
14. M. Zhang, D. Lei, X. Yin, L. Chen, Q. Li, Y. Wang i T. Wang, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 5538–5543.
15. S. Xiong, J. Chen, X. Lou i H. Zeng, *Adv. Funct. Mater.* **22** (2012) 861–871.
16. S. Ding, J. S. Chen, G. Qi, X. Duan, Z. Wang, E. P. Giannelis, L. A. Archer i X. W. Lou, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 21–23.
17. Y.–L. Ding, X.–B. Zhao, J. Xie, G.–S. Cao, T.–J. Zhu, H.–M. Yu i C.–Y. Sun, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 9475–9479.

18. G. Zhang, L. Yu, H. B. Wu, H. E. Hoster i X. W. Lou, *Adv. Mater.* **24** (2012) 4609–4613G.
19. K E. Sickfaus i J. M. Wills, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1998) 3279–3292).
20. T. F. Barth i E. Posnjak, *J. Wash. Acad. Soc.* **21** (1931) 255–256.
21. E. Posnjak i T. F. Barth, *Phys. Rev.* **38** (1931) 2234–2239.
22. T. F. Barth i E. Posnjak, *Z. Kristallogr.* **82** (1932) 325–341.
23. E J. Verwey i E. L. Heilmann, *J. Chem. Phys.* **15** (1947) 174–180.
24. H. T. Zhang i X. H. Chen, *Nanotechnology* **17** (2006) 1384–1390.
25. L. Zhou, D. Zhao i X. W. Lou, *Adv. Mater.* **24** (2012) 745–748.
26. L. Hu, H. Zhong, X. Zheng, Y. Huang, P. Zhang i Q. Chen, *Sci. Rep.* **2** (2012) 986–994.
27. L. Wang, B. Liu, S. Ran, L. Wang, L. Gao, F. Qu, D. Chen i G. Shen, *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 2139–2143.
28. Y. Ren, Z. Ma i P. G. Bruce, *CrystEngComm* **13** (2011) 6955–6959.
29. H. Pang, J. Deng, S. Wang, S. Li, J. Du, J. Chena i J. Zhanga, *RSC Adv.* **2** (2012) 5930–5934).
30. L. Zhou, H. B. Wu, T. Zhua i X. W. (David) Lou, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 827–829.
31. G. Zhang , L. Yu , H. B. Wu , H. E. Hoster i X. W. (David) Lou, *Adv. Mater.* **24** (2012) 4609–4631.
32. Menaka, M. Qamar, S. E. Lfland, K. V. Ramanujachary i A. K. Ganguli, *Bull. Mater. Sci.* **32** (2009) 231–237.
33. F. M. Courtel, H. Duncan, Y. Abu–Lebdeh i I. J. Davidson, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 10206–10218.
34. S. Miyahara, *J. Phys. Soc. Jpn. (Suppl. B1)*, **17** (1962) 181–184.
35. A. Waskowska, L. Gerward, J. Staun Olsen, S. Steenstrup i E. Talik, *J. Phys. Condens. Matter* **13** (2001) 2549–2562.
36. M. Jurić, D. Pajić, D. Žilić, B. Rakvin, K. Molčanova i J. Popovića, *Dalton Trans.* **44** (2015) 20626–20635.
37. G. N. P. Oliveira, R. Teixeira, T. M. Mendonça, M. R. Silva, J. G. Correia, A. M. L. Lopes, J. P. Araújo, *J. Appl. Phys.* **116** (2014) 223907–223914.
38. W. L. Bragg, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **17** (1912) 43–57).

39. D. Harker, J. S. Kasper, *Acta. Cryst.* **1** (1948) 70–75.
40. D. Sayer, *Acta. Cryst.* **5** (1952) 60–65
41. W. I. F. David, K. Shankland, L. B. McCusker, Ch. Bearlocher, *Structure determination from powder diffraction data*, Oxford University Press, Oxford, 2003, 1–11.
42. H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 65–71.
43. B. E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison–Wesley publishing company, Reading, 1969.
44. B. E. Warren, B. L. Averbach, *J. Appl. Phys.* **21** (1950) 595–599.
45. A. R. Stokes, *Proc. Phys. Soc.* **61** (1948) 382–385.
46. Z. Skoko, J. Popović, K. Dekanić, V. Kolbas, S. Popović, *J. Appl. Crystallogr.* **45** (2012) 594–597.
47. G. K. Williamson, W. H. Hall, *Acta Metallurgica* **1** (1953) 22–31.
48. X'Pert HighScore Plus Program, version 2.1., PANalytical Almelo, The Netherlands, 2004.
49. P. W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford, 1983.
50. J. I. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Springer Science – Business Media, LLC, Berlin, 2003.
51. D. B. Williams, C. B. Carter, *The Transmission Electron Microscope*, Springer Science – Business Media, New York, 1996.
52. D. Shinado, K. Hiraga, *High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science*, Springer, Verlag, Tokyo, 1998.
53. R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker, New York (1968).
54. Y. Liu, Y. Wang, X. Xu, P. Sun i T. Chen, *RSC Adv.* **4** (2014) 4727–4731.
55. C. Giacobozzo, A. Guagliardi, A. Moliterni, G. Polidori i R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.* **32** (1999) 339–340.
56. C. Reitz, C. Suchomski, J. Haetge, T. Leichtweiss, Z. Jagličić, I. Djerdj i T. Brezesinski, *Chem. Commun.* **48** (2012) 4471–4473.
57. C. Reitz, C. Suchomski, V. S. K. Chakravadhanula, I. Djerdj, Z. Jagličić i T. Brezesinski, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 3744–3754.

58. W. G. Fateley, N. T. Mcdevitt i F. F. Bentley, *Appl. Spectrosc.* **25** (1971) 155–173.
59. L. Malavasi, P. Galinetto, M. C. Mozzati, C. B. Azzoni i G. Flor, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 3876–3880.
60. M. D. P. Silva, F. C. Silva, F. S. M. Sinfrônio, A. R. Paschoal, E. N. Silva i C. W. A. Paschoal, *J. Alloys Compd.* **584** (2014) 573–580.
61. V. G. Hadjiev, M. N. Iliev i I. V. Vergilov, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21** (1988) L199.
62. M. Kim, X. M. Chen, X. Wang, C. S. Nelson, R. Budakian, P. Abbamonte i S. L. Cooper, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **84** (2011) 174424–174436.
63. X. Liu, F. Liu, Q. Sun, A. M. C. Ng, A. B. Djurišić, M. Xie, C. Liao, K. Shih i Z. Deng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** (2014) 13478–13486.
64. J. Li, S. Xiong, X. Li i Y. Qian, *Nanoscale* **5** (2013) 2045–2054.
65. H. D. Lutz, B. Müller i H. J. Steiner, *J. Solid State Chem.* **90** (1991) 54–60.
66. D. H. Park, S. T. Lim, S.-J. Hwang, J.-H. Choy, J. H. Choi i J. Choo, *J. Power Sources* **159** (2006) 1346–1352.
67. C. V. Ramana, M. Massot i C. M. Julien, *Surf. Interface Anal.* **37** (2005) 412–416.
68. G. Zhang i X. W. Lou, *Angew. Chem., Int. Ed.* **53** (2014) 9041–9044.
69. M. H. Kim, Y. J. Hong i Y. C. Kang, *RSC Adv.* **3** (2013) 13110–13114.
70. Y. Deng, L. Wan, Y. Xie, X. Qin i G. Chen, *RSC Adv.* **4** (2014) 23914–23935.
71. A. R. Armstrong, C. Lyness, P. M. Panchmatia, M. S. Islam i P. G. Bruce, *Nat. Mater.* **10** (2011) 223–227.

## § 8. DODATAK

### 8. 1. Popis tablica i slika

#### 8.1.1. Popis tablica

<b>Tablica 1.</b>	Atomski položaji unutar spinelne strukture prostorne grupe $Fd\bar{3}m$ .	7
<b>Tablica 2.</b>	Parametri jedinične ćelije $a$ i $c$ za uzorke CM25–CM500.	55
<b>Tablica 3.</b>	Kristalni ionski radijusi kationa Co i Mn.	56
<b>Tablica 4.</b>	Maksimumi frekvencija Ramanovih vrpca za $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ obrađen na različitim temperaturama i monokristala $\text{Co}_3\text{O}_4$ i $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .	58
<b>Tablica 5.</b>	Rezultati dekompozicije cijele difrakcijske slike i Rietveldovog utočnjavanja za uzorke CM25, CM300, CM400 i CM500.	60
<b>Tablica 6.</b>	Duljine tetraedarskih i oktaedarskih veza za uzorke CM25–CM500.	61
<b>Tablica 7.</b>	Parametri jedinične ćelije $a$ i $c$ za uzorke ZM25–ZM500.	64
<b>Tablica 8.</b>	Kristalni ionski radijusi kationa Mn i Zn u tetraedarskoj i oktaedarskoj koordinaciji.	64
<b>Tablica 9.</b>	Rezultati dekompozicije i Rietveldovog utočnjavanja cijele difrakcijske slike za uzorke ZM25–ZM500.	69
<b>Tablica 10.</b>	Duljine tetraedarskih $d(\text{M}_{\text{tet}}\text{--O})$ i oktaedarskih $d(\text{M}_{\text{okt}}\text{--O})$ , veza za uzroke ZM25–ZM500.	70
<b>Tablica 11.</b>	Difrakcijske linije korištene u Stokesovoj dekonvoluciji te Warren–Averbachove metodi.	72
<b>Tablica 12.</b>	Plošno usrednjene veličine kristalita izračunate Warren–Averbachovom metodom iz difrakcijskih linija 112 i 033 za uzorke ZM25–ZM500.	73
<b>Tablica 13.</b>	Plošno usrednjene veličine kristalita i deformacija kristalne rešetke dobivene Rietveldovom metodom za priređene uzorke ZM25–ZM500.	73
<b>Tablica 14.</b>	Rezultati dekompozicije i Rietveldovog utočnjavanja cijele difrakcijske slike za uzorke NM300–NM500.	78

<b>Tablica 15.</b>	Difrakcijske linije $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ i difrakcijske linije standarda korištene u Stokesovoj dekonvoluciji i WA metodi.	79
<b>Tablica 16.</b>	Difrakcijske linije $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ i difrakcijske linije standarda korištene u Stokesovoj dekonvoluciji i WH metodi.	79
<b>Tablica 17.</b>	Veličine kristalita dobivene WA metodom na temelju tri difrakcijske linije za priređene uzorke NM300–NM500.	80
<b>Tablica 18.</b>	Veličine kristalita i deformacija kristalne rešetke dobivene WH metodom za priređene uzorke NM300–NM500.	80
<b>Tablica 19.</b>	Veličine kristalita i deformacija kristalne rešetke dobivene Rietveldovom metodom za priređene uzorke NM500–CM1500.	81
<b>Tablica 20.</b>	Parametri jedinične ćelije $a$ i $c$ za uzorke ZM25–ZM500.	82
<b>Tablica 21.</b>	Kristalni ionski radijusi kationa Cd i Zn u tetraedarskoj i oktaedarskoj koordinaciji.	83
<b>Tablica 22.</b>	Rezultati dekompozicije i Rietveldovog utočnjavanja cijele difrakcijske slike za uzorke CDM25–CDM400.	87
<b>Tablica 23.</b>	Duljine tetraedarskih $d(\text{M}_{\text{tet}}\text{--O})$ i oktaedarskih $d(\text{M}_{\text{okt}}\text{--O})$ , veza za uzroke CDM25–CDM400.	88
<b>Tablica 24.</b>	Plošno usrednjene veličine kristalita i deformacija kristalne rešetke dobivene Rietveldovom metodom za priređene uzorke CDMM25–CDM500.	90
<b>Tablica 25.</b>	Atomske koordinate, parametri zaposjednuća i izotropni temperaturni parametri za uzorak CUM500.	94
<b>Tablica 26.</b>	Parametri dobiveni na temelju impedancijske spektroskopije utočnjavanjem ekvivalentnog kruga za uzorke CM25–CM500 nakon različitog broja ciklusa punjenja/pražnjenja.	103
<b>Tablica 27.</b>	Difrakcijske linije korištene u Stokesovoj dekonvoluciji te WA	104
<b>Tablica 28.</b>	Plošno usrednjene veličine kristalita izračunate WA metodom iz difrakcijskih linija 112 i 033 za uzorke CM25–CM500.	105
<b>Tablica 29.</b>	Plošno usrednjene veličine kristalita i deformacija kristalne rešetke dobivene Rietveldovom metodom za priređene uzorke CM25–CM500.	105

## 8.1.2. Popis slika

<b>Slika 1.</b>	Prikaz rada litij–ionske baterije.	3
<b>Slika 2.</b>	Mehanizmi u litij–ionskim baterijama.	5
<b>Slika 3.</b>	Prikaz tetraedarskog (A, B) i oktaedarskog (C) kationskog mjesta u strukturi spinela.	7
<b>Slika 4.</b>	Spinelna struktura u kubnom kristalnom sustavu gdje su anionska mjesta ozančena crvenom bojom a kationska mjesta svijetlo plavom i purpurnom bojom: A) potpuno normalna (parametar inverzije = 0); B) djelomično inverzna (s parametrom inverzije > 0).	8
<b>Slika 5.</b>	Jedinična ćelija spinelna struktura u tetragonskom sustavu, prostorne grupe $I4_1/amd$ (anionska mjesta ozančena su crvenom bojom a kationska mjesta svijetlo plavom i purpurnom bojom).	9
<b>Slika 6.</b>	A) Difrakcijske slike $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ nanokristala (a) 5,3 nm, (b) 6,7 nm i (c) 9 nm; (B) TEM slike nanokristala $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ (a) 5,3 nm i 6,7 nm; (C) Temperaturna ovisnost magnetizacije mjerene u hlađenju bez magnetskog polja - ZFC ( <i>engl.</i> zero field cooled) i u hlađenju u magnetskom polju -FC ( <i>engl.</i> field cooled) procesima za nanokristale $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ različitih veličina kristala; (D) Raspodjela veličine zrna nanokristala $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ (a) 5,3 nm i (b) 6,7 nm.	10
<b>Slika 7.</b>	A) Difrakcijska slika $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ šupljih mikrokocki s dvostrukom ljuskom; B) FESEM slike (a, b, c), TEM slike (d, e) i HRTEM slike (f) šupljih mikrokocki $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ s dvostrukom ljuskom; C) Ciklički voltamogrami šupljih $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ mikrokocki s dvostrukom ljuskom (a), promjena kapaciteta o ovisnosti o naponu (b) te specifični kapacitet pri gustoći struje od 200 i 800 mA h g <sup>-1</sup> (c).	12
<b>Slika 8.</b>	Shematski prikaz nastanka mezoporoznih mikrokuglica $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ .	13
<b>Slika 9.</b>	A) Difrakcijska slika $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ mikrokuglica; B) Morfologija (SEM slike) $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ mikrokuglica; C) Ciklički voltamogrami	15



- (a) i specifični kapacitet  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  pri gustoći struje od  $100 \text{ mA g}^{-1}$  (b).
- Slika 10.** A) Shematski prikaz nastajanja nano/submikroštapića; B) Difrakcijska slika (a) i SEM slika priređenih  $\beta\text{-MnO}_2$  nanoštapića (b). 16
- Slika 11.** a) Shematski prikaz kristalne strukture tetragonskog  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ , b) Difrakcijska slika sintetiziranog  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ , c, d) SEM slike nano/submikroštapića; umetak: EDX spektar e, f) TEM i HRTEM slike pojedinih nano/submikroštapića. 16
- Slika 12.** Specifični kapacitet  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  pri gustoći struje od  $200$  i  $800 \text{ mA g}^{-1}$  (a); cikličnost kapaciteta nano/submikroštapića  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  za pri gustoćama struje od  $100 \text{ mA g}^{-1}$  do  $1000 \text{ mA g}^{-1}$  (b). 17
- Slika 13.** A) Difrakcijske slike  $\text{NiMn}_2\text{O}_x$  priređenih na  $600$  i  $800^\circ\text{C}$ ; B) TEM slike  $\text{NiMn}_2\text{O}_x$  priređenog na  $600^\circ\text{C}$  (a i b);  $\text{NiMn}_2\text{O}_x$  priređenog na  $800^\circ\text{C}$  (c); HRTEM slika  $\text{NiMn}_2\text{O}_x$  priređenog na  $600^\circ\text{C}$  (d). 18
- Slika 14.** A) Ciklički voltamogrami mezoporoznog  $\text{NiMn}_2\text{O}_x$  obrađenog na  $600^\circ\text{C}$ ; B) Katalitički svojstva mezoporoznih  $\text{NiMn}_2\text{O}_x$  za reakciju raspada  $\text{N}_2\text{O}$ . 19
- Slika 15.** A) Različite morfologije konačnog produkta; B) Difrakcijske slike priređenih  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  morfologija: M1–bipiramidalna, M2–nepravilna, M3–pločasta; C) SEM slike  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  različitih morfologija (a,b: M1; c,d: M2; e,f: M3); D) (a) Ciklički voltamogrami za priređene  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  spojeve; (b) Ovisnost specifičnog kapaciteta o broju punjenja/pražnjenja za priređene  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  spojeve. 20
- Slika 16.** A) Difrakcijska slika  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  šupljih mikrokuglica; B) FESEM (a–c), TEM (d) i HRTEM (e) slike  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  šupljih mikrokuglica; C) Ciklički voltamogrami (a); Specifični kapacitet pri gustoći struje od  $400 \text{ mA g}^{-1}$  (b) te procjena učinka elektrode od  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  šupljih mikrokuglica tijekom 100 ciklusa (c). 22

- Slika 17.** A) Difrakcijske slike ZnMn–glikolatnog prekursora (a) i difrakcijska slika šupljih mikrokuglica ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (b); B) FESEM i TEM slike ZnMn–glikolatnog prekursora (A, B) te šupljih mikrokuglica ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (C–F); C) Specifični kapacitet pri gustoći struje od 400 mA g<sup>-1</sup> i odgovarajuća coulombovska učinkovitost (a) te procjena učinka elektrode od šupljih ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mikrokuglica pri raznim gustoćama struje tijekom 90 ciklusa nakon već provedenih 120 ciklusa (b). 24
- Slika 18.** A) TEM slike ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> priređenih micelarnom metodom (a) i koprecipitacijskom metodom (b); B) Difrakcijska slika ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> priređenog pomoću a) povratne micelarne i b) koprecipitacijske metode (a); promjena magnetske susceptibilnosti ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> s temperaturom (b); C) UV–Vis spektar degradacije metil oranža uporabom UV svjetla koristeći a) TiO<sub>2</sub>, b) smjesu TiO<sub>2</sub> i ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (10%) te c) ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kao ko–katalizator. 26
- Slika 19.** (A) Difrakcijske slike ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sinteriranog na 400, 600, 800 i 1000 °C; (B) Prikaz Rietveldovog utočnjavanja za uzorak NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sinteriran na 400 °C; (C) Prikaz Rietveldovog utočnjavanja za uzorak CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sinteriran na 800 °C. 27
- Slika 20.** SEM slike ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sinteriranog na (a) 400 °C, (b) 600 °C, (c) 800 °C i 1000 °C. 28
- Slika 21.** TEM slike morfologije ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sinteriranog na (a) 400 °C, (b) 600 °C, (c) 800 °C i 1000 °C. 28
- Slika 22.** (A) Ciklički voltamogram ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sinteriranog na 600 °C; (B) Specifični kapacitet ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sinteriranog na 400, 600, 800 i 1000 °C; (C) Promjena specifičnog kapaciteta kao funkcija veličine čestica i kristalita; (D) Specifični kapacitet uzorka ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (800 °C), CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (800 °C) i NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. 29
- Slika 23.** Shematski prikaz Braggovog zakona. 33
- Slika 24.** Anatomija difrakcijske slike polikristalnog materijala. 34
- Slika 25.** Fourierovi koeficijenti (realni i imaginarni) čistog difrakcijskog profila. 40

<b>Slika 26.</b>	Čisti difrakcijski profil dobiven sintezom svih Fourierovih koeficijenata sa slike 25.	41
<b>Slika 27.</b>	Čisti difrakcijski profil dobiven Fourierovim koeficijentima malog rednog broja.	42
<b>Slika 28.</b>	Raspršenje upadnog zračenja pri Ramanovoj spektroskopiji.	44
<b>Slika 29.</b>	Vibracijski prijelazi u Ramanovim spektrima.	44
<b>Slika 30.</b>	Signal a) pobude i b) odziva u cikličkoj voltametriji	47
<b>Slika 31.</b>	Reverzibilni ciklički voltamogram redoks para $O/R$ ( $E^0 = 0$ V).	48
<b>Slika 32.</b>	Utjecaj koncentracije NaOH na kristalnost $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ .	54
<b>Slika 33.</b>	Promjene parametara jedinične rešetke $a$ i $c$ uzoraka CM25, CM300, CM400 i CM500 kao funkcija temperature termičke obrade.	55
<b>Slika 34.</b>	a) Ramanovi spektri za uzorke CM25–CM500. Intenziteti su normirani na najintenzivnijoj Ramanovoj vrpici (na $\sim 660\text{ cm}^{-1}$ ). b) Jedinična rešetka $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ( $I4_1/amd$ ) gledano uzduž kristalografskog smjera $[412]$ . Atomi Co zauzimaju tetraedarska $4a$ Wyckoffa mjesta i prikazana su svijetlo plavom bojom, atom Mn zauzimaju oktaedarska $8d$ Wyckoffa mjesta i prikazana su plavom bojom, atomi kisika nalaze se na $16h$ Wyckoffovim mjestima i prikazani su crvenom bojom. Različite koordinacije kationa na položajima A i B istaknute su obojanim poliedrom.	57
<b>Slika 35.</b>	Grafički rezultati Rietveldovog utočnjavanja za uzorak CM400. Crvene okomite oznake predstavljaju položaje difrakcijskih linija $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ . Eksperimentalni podatci prikazani su kao crvene točke, a računata difrakcijska slika kao plava linija dok je razlika eksperimentalne i računate difrakcijske slike dana ispod i prikazana crvenom bojom.	60
<b>Slika 36.</b>	Promjene oktaedarskih i tetraedarskih duljina veza u uzorcima $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ kao funkcija temperature termičke obrade.	61
<b>Slika 37.</b>	Stupanj inverzije u ovisnosti o temperaturi termičke obrade u uzorcima $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ .	62

<b>Slika 38.</b>	Promjena parametara $a$ i $c$ jedinične rešetke $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ u ovisnosti o temperaturi termičke obrade.	63
<b>Slika 39.</b>	Ramanovi spektri za uzorke ZM25 – ZM500: a) visoke rezolucije u području $150 - 900 \text{ cm}^{-1}$ , b) visoke rezolucije u uskom spektralnom području od $240 - 420 \text{ cm}^{-1}$ .	65
<b>Slika 40.</b>	Rezultati Rietveldovog utočnjavanja za uzorke ZM25 i ZM300. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Položaji difrakcijskih linija $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ dani su zelenim okomitim linijama.	67
<b>Slika 41.</b>	Rezultati Rietveldovog utočnjavanja za uzorke ZM400 i ZM500. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Položaji difrakcijskih linija $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ dani su zelenim okomitim linijama.	68
<b>Slika 42.</b>	Promjene tetraedarskih i oktaedarskih duljina veza s promjenom temperature termičke obrade za uzorke ZM25–ZM500.	69
<b>Slika 43.</b>	Stupanj inverzije u ovisnosti o temperaturi termičkog tretmana u uzorcima $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ .	71
<b>Slika 44.</b>	Fourierovi koeficijenti čistog difrakcijskog profila za uzorak ZM500 dani su crnim krugovima. Tangenta u nultom Fourierovom koeficijentu dana je crvenom linijom. Sjecište tangente s ordinatom (dana plavom linijom) predstavlja efektivnu veličinu kristalita dobivenu pomoću Warren–Averbachove analize za difrakcijske linije 112 i 033.	72
<b>Slika 45.</b>	Utjecaj koncentracije NaOH i termičke obrade na fazni sastav priređenih uzoraka.	74
<b>Slika 46.</b>	Grafički rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzorka priređenog precipitacijom pomoću 0.8 M otopine NaOH. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Položaji difrakcijskih linija $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ prikazani su sivim okomitim linijama, položaji $\text{Mn}_2\text{O}_3$ purpurnim	75

- okomitim linijama a položaji  $\text{NiMnO}_3$  zelenim okomitim linijama.
- Slika 47.** Grafički rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzoraka NM300 i NM400. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Položaji difrakcijskih linija  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  dani su zelenim okomitim linijama. 76
- Slika 48.** Grafički rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzorka NM500. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Položaji difrakcijskih linija  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  dani su zelenim okomitim linijama. 77
- Slika 49.** Fourierovi koeficijenti čistog difrakcijskog profila za uzorak NM300 dani su plavim krugovima. Tangenta u nultom Fourierovom koeficijentu dana je zelenom linijom. Sjecište tangente s ordinatom (dana crvenom linijom) predstavlja efektivnu veličinu kristalita dobivenu pomoću Warren–Averbachove analize za difrakcijske linije 022, 004 i 115. 79
- Slika 50.** Williamson–Hallov graf konstruiran pomoću difrakcijskih linija 022, 113, 004, 224 te 044 za uzorak NM300. 80
- Slika 51.** Promjena parametara  $a$  i  $c$  jedinične rešetke  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  u ovisnosti o temperaturi termičke obrade. Standardne devijacije parametara  $a$  i  $c$  nisu grafički prikazane no dane su u tablici 20. 83
- Slika 52.** Ramanovi spektri visoke rezolucije za uzorke CDM25–CDM400 u području  $150\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ . 84
- Slika 53.** Grafički rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzorka CDM25. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Zelenim okomitim linijama prikazanu su difrakcijske linije  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$ . 85
- Slika 54.** Grafički rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzorka CDM300. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Zelenim okomitim linijama prikazanu su difrakcijske linije  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$ . 85

<b>Slika 55.</b>	Grafički rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzorka CDM400. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Zelenim okomitim linijama prikazanu su difrakcijske linije $\text{CdMn}_2\text{O}_4$ .	86
<b>Slika 56.</b>	Grafički rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzorka CDM500. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Zelenim okomitim linijama prikazanu su difrakcijske linije $\text{CdMn}_2\text{O}_4$ dok sive okomite linije predstavljaju položaje $\text{CdO}$ .	86
<b>Slika 57.</b>	Promjene tetraedarskih i oktaedarskih duljina veza s promjenom temperature termičke obrade za uzroke CDM25–CDM400.	88
<b>Slika 58 .</b>	Stupanj inverzije u ovisnosti o temperaturi termičkog tretmana u uzorcima $\text{CdMn}_2\text{O}_4$ .	89
<b>Slika 59.</b>	Utjecaj koncentracije $\text{NaOH}$ na fazni sastav priređenih uzoraka.	91
<b>Slika 60.</b>	Grafički rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzorka CUM25. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Položaji difrakcijskih linija $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ prikazani su sivim okomitim linijama, položaji $\text{Mn}_2\text{O}_3$ smeđim okomitim linijama, a položaji $\text{Cu}_2\text{MnO}_4$ plavim okomitim linijama dok je $\text{CuO}$ prikazan tirkiznim okomitim linijama.	92
<b>Slika 61.</b>	Grafički rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzorka CUM300. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Položaji difrakcijskih linija $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ prikazani su sivim okomitim linijama, položaji $\text{Mn}_2\text{O}_3$ smeđim okomitim linijama, dok je $\text{CuO}$ prikazan tirkiznim okomitim linijama.	92
<b>Slika 62.</b>	Grafički rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzorka CUM400. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Položaji difrakcijskih linija $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ prikazani su sivim okomitim linijama, položaji	93

	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> smeđim okomitim linijama, dok je CuO prikazan tirkiznim linijama.	
<b>Slika 63.</b>	Grafički rezultati Rietveldovog utočnjavanja uzorka CUM500. Mjereni intenzitet označen je crvenom linijom, a izračunati intenzitet punom plavom linijom. Položaji difrakcijskih linija CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> prikazani su sivim okomitim linijama, položaji CuO tirkiznim okomitim linijama, a položaji Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> prikazan je smeđim okomitim linijama.	94
<b>Slika 64.</b>	SEM slike CoMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> čestica termički obrađenih na različitim temperaturama: (a) bez termičkog tretmana (uzorak CM25), (b) 300 °C (uzorak CM300), (c) 400 °C (uzorak CM400) i (d) 500 °C (uzorak CM500).	96
<b>Slika 65.</b>	Promjena specifičnog kapaciteta CoMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> anoda na različitim temperaturama termičkog tretmana s brojem pražnjenja/punjenja baterije pri gustoći struje od 200 mA g <sup>-1</sup> . Specifični kapacitet za uzorak CM25 dan je crnim punim kružićima, CM300 plavim trokutićima, CM400 crvenim kružićima dok je specifični kapacitet za uzorak CM500 dan zelenim kvadratićima.	97
<b>Slika 66.</b>	Kapacitet uzoraka CM25–CM500 u ovisnosti o broju pražnjenja/punjenja pri gustoćama struje od 100 mA g <sup>-1</sup> do 1 A g <sup>-1</sup> .	98
<b>Slika 67.</b>	Korelacija specifičnog kapaciteta i veličina čestica za uzorke CM25–CM500 u 1. ciklusu punjenja/pražnjenja.	99
<b>Slika 68.</b>	Korelacija specifičnog kapaciteta i veličina čestica za uzorke CM25–CM500 u 1000. ciklusu punjenja/pražnjenja.	99
<b>Slika 69.</b>	Slike dobivene pretražnom elektronskom mikroskopijom nakon 1000 ciklusa: (a) CM25, (b) CM300 (c) CM400 i (d) CM500.	100
<b>Slika 70.</b>	Slike dobivene transmisijском elektronskom mikroskopijom i odgovarajuća, mapiranja elemenata CoMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> elektroda nakon 300 ciklusa (a) i 1000 ciklusa (b) za uzroke CM25–CM500.	101
<b>Slika 71.</b>	Krivulje cikličke voltametrije za uzorke (a) CM25, (b) CM300, (c) CM400 i (d) CM500. Prikazani su 1., 5., 10., 15. i 20. ciklusi	101



- Slika 72.** (a) Ekvivalentni krugovi i Nyquistovi dijagrami za uzorke: (b) CM25, (c) CM300, (d) CM400 i (e) CM500 nakon različitog broja ciklusa punjenja/pražnjenja u frekvencijskom području od 100 kHz do 0,01 Hz. 102
- Slika 73.** Fourierovi koeficijenti čistog difrakcijskog profila za uzorak CM500 dani su crnim kvadratićima. Tangenta u nultom Fourierovom koeficijentu dana je crvenom linijom. Sjecište tangente s ordinatom (dana plavom linijom) predstavlja efektivnu veličinu kristalita dobivenu pomoću Warren–Averbachove analize za difrakcijske linije 112 i 033. 104

## § 9. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 14. listopada 1973. godine u Požegi. Osnovnu školu završila sam u Kutjevu, a Gimnaziju u Požegi.

Nakon završene Gimnazije upisala sam program dvopredmetnog studija fizike i politehnike, profesorskog profila pri Fizičkom odsjeku Prirodoslovno–matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Diplomski rad pod naslovom „Hidrodinamički galvanski članak“ izradila sam na Fizičkom odsjeku pod vodstvom prof. dr. sc. Antuna Rubčića. Navedeni studij završila sam te stekla visoku stručnu spremu i stručni naziv Profesor Fizike i politehnike.

Po završetku studija zaposlila sam pri Fizičkom odsjeku Prirodoslovno–matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu 2001. god. gdje radim kao viši tehničar. Sudjelujem u nastavi i u eksperimentalnom znanstvenom radu u Laboratoriju za mikrostrukturna istraživanja (voditelj: doc. dr. sc. Ž. Skoko)

Znanstveni interes temeljen je na strukturnim i mikrostrukturnim istraživanjima različitih (nano)materijala pomoću transmisijske elektronske mikroskopije (TEM) i rendgenske difrakcije (XRD) što je rezultiralo jednim radom gdje sam prvi autor te koautorstvom 6 znanstvenih radova u časopisima koje citira baza *Current Contents* (CC), 1 znanstvenim radom u ostalim časopisima, 5 kongresnih priopćenja u časopisu koji citira CC te 14 priopćenja u knjigama sažetaka s različitih domaćih i međunarodnih kristalografskih i mikroskopskih konferencija.

Poslijediplomski sveučilišni studij kemije pri Prirodoslovno–matematičkom fakultetu, Sveučilišta u Zagrebu, smjer Strukturna i anorganska kemija upisala sam u proljeće 2013. godine.

Aktivno sudjelujem u radu Hrvatske Kristalografske zajednice kao član Organizacijskog odbora Croatian–Slovenian Crystallographic Meeting od 2007. godine do danas. Također, bila sam i članica Organizacijskog odbora Europske kristalografske konferencije 29<sup>th</sup> European Crystallographic Meeting (ECM29) koja je održana u Rovinju, 2015. godine. Osim sudjelovanja u organizaciji konferencija sudjelovala sam i organizaciji 41. međunarodne fizičke olimpijade 2010. godine.

Jedna sam od osnivača Hrvatske Udruge Kristalografa.

### **Izvorni znanstveni radovi u CC časopisima**

1. M. Bijelić, X. Liu, Q Sun, A. B. Djurišić, H. M. Xie, A. M. C. Ng, C. Suchomski, I. Đerđ, Ž. Skoko, J. Popović. Long cycle life of  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  lithium ion battery anodes with high crystallinity. *J. Mater. Chem. A*. **3** (2015) 14759–14767.
2. A. Tonejc, D. Medaković, S. Popović, A. Jaklin, M. Bijelić, I. Lončarek. Biomineralization in the Sea Hare *Aplysia punctata* Initiated by Nano–Dolomite. *Croat. Chem. Acta*. **87** (2014) 143–152.
3. M. Vrankić, K. Žagar, M. Bijelić, J. Popović, B. Gržeta, S. Kurajica. Microstructure of sol–gel derived Mn–doped gahnite: Correlation of TEM and XRD investigations. *J. Phys. Chem. Solids*. **75** (2014) 1240–1244.
4. J. Popović, B. Gržeta, E. Tkalčec, A. M. Tonejc, M. Bijelić, C. Goebbert. Effect of tin level on particle size and strain in nanocrystalline tin–doped indium oxide (ITO). *Mater. Sci. Eng., B – Sol. Stat. Mater. Advanc. Techn.* **176** (2011) 98.
5. M. Mustapić, D. Pajić, N. Novosel, E. Babić, K. Zadro, M. Cindrić, J. Horvat, Z. Skoko, M. Bijelić, A. Shcherbakov. Synthesis, structural characterization and magnetic properties of iron boride nanoparticles with or without silicon dioxide coating. *Croat. Chem. Acta*. **83** (2010) 275–282.
6. I. Đerđ, A. Tonejc, M. Bijelić, M. Buljan, V. U. Desnica, R. Kalish. Transmission electron microscopy study of carbon nanophases produced by ion beam implantation. *Mater. Sci. Eng., C* **26** (2006) 1202–1206.
7. I. Đerđ, A. M. Tonejc, M. Bijelić, V. Vraneša, A. Turković. Transmission electron microscopy studies of nanostructured  $\text{TiO}_2$  films on different substrates. *Vacuum*. **80** (2005) 371–378.

#### **Znanstveni radovi u drugim časopisima**

1. A. M. Tonejc, S. Gradečak, A. Tonejc, M. Bijelić, M. Tambe. Crystallographic phase and orientation analysis of GaAs nanowires by electron microscopy methods. *J. Adv. Microsc. Res.* **5** (2010) 110–116.

#### **Kongresno priopćenje u CC časopisu**

1. B. Gržeta, J. Popović, E. Tkalčec, A. M. Tonejc, M. Bijelić. Effect of tin level on microstructure of tin–doped indium oxide. *Acta Crystallogr. Sect. A64* (2008). C515–C515.
2. M. Bijelić, X. Liu, C. Suchomski, A. B. Djurišić, A. M.C. Ng, H. M. Xie, Z. Popović, Q. Sun, J. Popović, I. Djerdj, Ž. Skoko. Nanocrystalline  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  as anode material for lithium ion batteries: Effect of structure and microstructure, *Acta Crystallogr. Sect. A71* (2015) s374–s374.

3. M. Nuskol, M. Bijelić, S. Mal, J. Popović, Ž. Skoko, I. Djerdj. Sol gel synthesis of perovskite quaternary tellurium-containing metal oxides, *Acta Crystallogr. Sect. A71* (2015) s335–s335.
4. S. Mal, M. Nuskol, J. Popović, Ž. Skoko, M. Bijelić, I. Djerdj. Synthesis and structural chemistry of cation ordered double perovskite via novel sol–gel route, *Acta Crystallogr. Sect. A71* (2015) s337–s337.
5. S. Brkić, J. Popović, M. Bijelić, C. Suchomski, Z. Popović. Facile route for preparation of nanocrystalline  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  ; effect of preparation conditions on structure and microstructure, *Acta Crystallogr. Sect. A71* (2015) s385–s385.

#### **Drugi radovi u zbornicima skupova s recenzijom**

1. J. Popović, B. Gržeta, E. Tkalčec, A. M. Tonejc, M. Bijelić. Struktura i mikrostruktura indijevog oksida dopiranog kositrom, *Kristalografija u Hrvatskoj: zbornik radova sa znanstvenog skupa* / Popović, Stanko (ur.). Zagreb: Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti (2013) 279–289.

#### **Sažeci u zbornicima skupova**

1. M. Bijelić, I. Đerđ, J. Popović, Ž. Skoko. Insight into microstructural development by the XBroad program: case of Al–Zn solid solution and multiferroic  $\text{Ba}_2\text{CoTeO}_6$ . *Book of Abstracts of the 22<sup>nd</sup> Serbian Crystallographic SCS22, Meeting*. Beograd (2014) 41.
2. A. M. Tonejc, M. Ivanda, A. Tonejc, M. Bijelić, L. Mikac, G. Štefanić, S. Musić. Evidence of Phase Transition in  $\text{ZrO}_2\text{–CuO}$  nanoparticles revealed by HRTEM and SAED. *Microscopy Conference 2013* (2013) 385.
3. J. Popović, B. Gržeta, E. Tkalčec, C. Goebbert, V. Ksenofontov, A. M. Tonejc, M. Bijelić. Structure and microstructure of Sn–doped indium oxide (ITO). *44th Course of the International School of Crystallography, The Power of Powder Diffraction* Erice, Ettore Majorana Foundation and Centre for Scientific Culture (2011) 390.
4. I. Lončarek, A. M. Tonejc, A. Tonejc, N. Novosel, E. Babić, K. Zadro, M. Mustapić, M. Bijelić. Characterization and properties of NiCoB nanoparticles with/without silicone dioxide coating. *17. međunarodni sastanak Vakuumska znanost i tehnika* Zagreb (2010).
5. I. Lončarek, A. M. Tonejc, A. Tonejc, N. Novosel, E. Babić, K. Zadro, M. Mustapić, M. Bijelić. Structural characterization of NiCoB nanoparticles using FE–SEM, EDX and XRD. *Nineteenth Slovenian–Croatian Crystallographic Meeting* Ljubljana (2010).
6. A. M. Tonejc, D. Medaković, S. Popović, M. Bijelić, Ž. Skoko, H. Posilović, A. Jaklin, A. Tonejc. XRD, TEM, HRTEM and SAED investigation of the morphology and structure of

- the sea hare species *Aplysia punctata*. *Microscopy Conference (MC 2009) abstracts*. Vol. 2, Graz, Verlag der Technischen Universität (2009) 67–68.
7. A. M. Tonejc, D. Medaković, S. Popović, A. Jaklin, A. Tonejc, M. Bijelić, Ž. Skoko, I. Lončarek. Strukturna ispitivanja biomineralizacije morskog zekana vrste *Aplysia punctata*. *Šesti znanstveni sastanak Hrvatskog Fizikalnog društva*, Hrvatsko fizikalno društvo (2009) 162–162.
  8. B. Gržeta, E. Tkalčec, J. Popović, A. M. Tonejc, M. Bijelić, C. Goebbert. XRD and TEM study on microstructure of ITO. *Seventeenth Slovenian–Croatian Crystallographic Meeting* Ljubljana (2008) 62–62.
  9. J. Popović, B. Gržeta, E. Tkalčec, A. M. Tonejc, M. Bijelić, C. Goebbert. TEM and XRD structure examination of Sn–doped indium oxide (ITO). *Women in nano winter school*, Ljubljana, Institut Jožef Stefan (2008) 46–47.
  10. A. M. Tonejc, S. Gradečak, A. Tonejc, M. Bijelić, H. Posilović, V. Bermanec, M. Tambe. Crystallographic phase and orientation analysis of GaAs nanowires by ESEM, EDS, TEM, HRTEM and SAED. *Proceedings of 14th European Microscopy Congress (EMC 2008)*. Vol. 2 *Materials Science* Berlin, Springer (2008) 157–158.
  11. A. M. Tonejc, A. Jaklin, D. Medaković, S. Popović, Ž. Skoko, M. Bijelić, D. M. Lyons, H. Posilović, V. Bermanec, A. Borčić. TEM SAED and HRTEM Investigation of the Morphology and Structure of the Opisthobranch Gastropod Shell *Aplysia punctata*. *Seventeenth Slovenian–Croatian Crystallographic Meeting*, Ljubljana (2008) 44–44.
  12. J. Popović, B. Gržeta, E. Tkalčec, A. M. Tonejc, M. Bijelić, C. Goebbert. Effect of tin level on particle size and strain in nanocrystalline ITO. *Size–Strain V. Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*, Garmisch–Partenkirchen, Max Planck Institute for Metals Research (2007) 79.
  13. I. Djerdj, A. M. Tonejc, M. Bijelić, V. Vraneša, A. Turković. Transmission Electron Microscopy Studies of Nanostructured TiO<sub>2</sub> Films on Various Substrates. *2nd Croatian Congress on Microscopy with International Participation*, Croatian Society for Electron Microscopy (2006) 120–121.
  14. I. Djerdj, A. M. Tonejc, M. Bijelić, V. Vraneša, A. Turković. Transmission electron microscopy studies of nanostructured TiO<sub>2</sub> films on different substrates. *10th Joint Vacuum Conference and 11th Meeting of Slovenian and Croatian vacuum scientists and 24th Slovenian Vacuum Symposium* Ljubljana, Infokart (2004) 68–68.

